JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND ACHTUNDVIERZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1889.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND ACHTUNDVIERZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1889.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 40.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG, 1889.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des vierzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(9. Juli 1889.)

Seite

St. von Niementowski: Ueber die Derivate des m-Toluchinazolins und der m-Homoanthranilsäure 1

A. Michael: Bemerkungen zu der Abhandlung von J. Wislicenus: „Zur geometrischen Constitution der Krotonsäuren und ihrer Halogensubstitutionsprodukte“ . . . 20

E. Petersen: Fluorverbindungen des Vanadiums und seiner nächsten Analoga 44

A. Michael u. H. Pendleton: Zur Alloisomerie in der Zimmtsäurereihe (3. Mittheilung) 63

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XXXIII. A. Claus: Zur Frage nach der Constitution des Benzols 69

Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann.

17. Abhandl. F. Stohmann, Cl. Kleber u. H. Langbein: Ueber die Verbrennungswärme des Benzols und anderer Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe 77

A. Michael u. P. Freer: Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Krotonsäuren 95

Drittes und viertes Heft.

(20. Juli 1889.)

Seite

C. Culmann u. K. Gasiorowski: Ueber die Einwirkung von Zinnsalz auf Diazokohlenwasserstoffsalze und einige Reactionen der Diazoimidokohlenwasserstoffe 97

N. von Klobukow: Ueber neue Apparate für elektrochemische Untersuchungen 121

Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann.

18. Abhandl. F. Stohmann, Cl. Kleber u. H. Langbein: Ueber den Wärmewerth von Carbonsäuren der aromatischen Reihe 128

J. Boeck: Ueber orientalische Emaille auf Ziegeln und deren Nachbildung 158

A. Michael: Ueber die Regelmässigkeiten bei der Anlagerung von Halogenverbindungen an ungesättigte Säuren . . 171

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XXXIV. Fr. Kehrmann u. O. Weichardt: Ueber einige Derivate der Nitronaphtalinsäure 179

XXXV. F. Kehrmann: Ueber Jodphenylsulfonsäuren und Jodchinone IV. Vorläufige Notiz über das zweite Jodthymochinon 188

K. Hazura: Entgegnung auf eine Notiz von Al. Saytzeff . 190

Fünftes Heft.

(20. August 1889.)

E. Petersen: Fluorverbindungen des Vanadiums und seiner nächsten Analoga. II. 193

Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann.

19. Abhandl. F. Stohmann, Cl. Kleber u. H. Langbein: Ueber den Wärmewerth der Säuren der Oxalsäurereihe und der Fumar- und Maleïnsäure 202

P. Jannasch: Ueber die Aufschliessung von Sulfiden, wie Bournonit, Rothgültigerz u. s. f. in einem mit Brom beladenen Luftstrome 230

Derselbe: Ueber eine neue Methode der Pyrit-Analyse . . 233

Derselbe: Bemerkung über die Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen 236

Derselbe: Ueber die Aufschliessung des Pyrits im Sauerstoffstrome 237

Seite

G. Lunge; Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen 239

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

51. N. Spiridonoff: Zur Geschichte der durch Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhaltenen Dioxystearinsäure 243

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XXXVI. C. Willgerodt u. B. Hermann: Ueber das o-p-Dinitrophenyl-phenylhydrazin, Dinitroso- und Nitronitrosoazobenzol 252

M. Fileti u. F. Crosa: Ueber die Orthobromparatoluylsäure und die Chlornitroparatoluylsäure 256

Sechstes Heft.

(18. September 1889.)

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XXXVII. Fr. Kehrmann: Untersuchungen über den Einfluss von Natur und Stellung gewisser Atome und Atomgruppen im Benzolkern auf die Ersetzbarkeit des Chinon-Sauerstoffs durch die Isonitroso-Gruppe 257

XXXVIII. C. Willgerodt: Zur Kenntniss symmetrischer Nitrophenylhydrazine der aromatischen Reihe . . 264

Emil Petersen: Fluorverbindungen des Vanadiums und seiner nächsten Analoga. III. u. IV. 271

A. Deninger: Einwirkung von nascirender salpetriger Säure auf verschiedene Amine, sowie phenolartiger Körper . . 296

E. von Meyer: Notiz über Oxymiazine (Oxypyrimidine) . . 303

Siebentes und achtes Heft.

(30. October 1889.)

C. W. Blomstrand: **Ueber die Sauerstoffsäuren des Jods.** II. Die Jodsäure und die Doppelsäuren derselben mit andern Säuren 305

Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann.

20. Abhandl. F. Stohmann, Cl. Kleber u. H. Langbein: Ueber den Wärmewerth des Methylalkohols und fester Methyläther 341

Fr. Kehrmann: Ueber die Einwirkung von Alkalien und Ammoniak auf halogensubstituirte Chinone (II. Mittheil.) 365

Seite

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XXXIX. Ad. Claus u. C. Geisler: Zur Kenntniss der Dibromchinoline 375

XL. Ad. Claus u. G. N. Vis: Ueber o-m-Dibromchinoline und einige Derivate des m-Bromchinolins und des ana-Bromchinolins 382

XLI. Ad. Claus u. u. Ad. Welter: Ueber gebromte Derivate des Chinolins 387

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

52. Serg. Reformatzky: Synthese einiger Glycerine mittelst unterchloriger Säure 396

Al. Saytzeff: Antwort auf die Entgegnung von K. Hazura 419

K. Peters: Zur Richtigstellung 422

Neuntes und zehntes Heft.

(16. November 1889.)

P. W. Abenius: Ueber einige Piazinabkömmlinge 425

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

XLII. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Bromchinolinsulfonsäuren 444

XLIII. Ad. Claus u. W. Schmeisser: Sulfonsäuren des γ-Bromchinolins 447

XLIV. Ad. Claus u. O. Würtz: Sulfonsäuren des ana-Bromchinolins 454

XLV. Ad. Claus u. G. Zuschlag: Ueber p-Bromchinolinsulfonsäure und ana-Nitro-p-bromchinolin . 460

XLVI. Ad. Claus: Ueber die durch Kali aus den Halogenalkylaten des Papaverins entstehenden Basen . 465

Fr. Kehrmann: Ueber die Einwirkung von Alkalien und Ammoniak auf halogensubstituirte Chinone.

III. Mittheilung. Fr. Kehrmann u. W. Tiesler: Ueber einige Derivate des m-Dichlorchinons 480

Fr. Kehrmann: Ueber einige Derivate des symmetrischen Dinitrosoresorcins 494

P. W. Abenius: Ueber einige aus den Glycinen derivirende Lactone 498

Elftes Heft.

(10. December 1889.)

R. Otto: Beiträge zur Kenntniss der Sulfonverbindungen . 505

R. Schneider: Ueber künstlichen Kupferwismuthglanz . . 561

Register 574

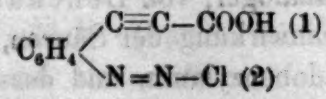
Berichtigungen zu Band 37—40. 584

Ueber die Derivate des m-Toluchinazolins und der m-Homoanthranilsäure;

von

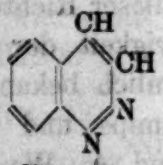
Stefan von Niementowski.

In den letzten Jahren hat man zwei Reihen isomerer aromatischer Basen entdeckt, welche wegen ihrer Structur und der Beziehungen zu den Chinolinbasen besonderes Interesse erregen. Die ersten, die sogenannten Cinnolinbasen sind von V. v. Richter aus Diazoorthophenylpropiolsäure [1])

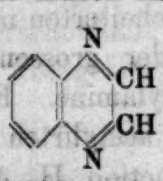


erhalten worden, die anderen, die Chinoxalinbasen, sind fast gleichzeitig und unabhängig von einander, von Körner [2]) und O. Hinsberg [3]) durch Einwirkung des Glyoxals auf o-Diamine dargestellt worden.

Als einfachsten Vertreter dieser Basen sind das



Cinnolin und das



Chinoxalin

aufzufassen, Körper die sich vom Chinolin nur durch Eintritt eines Stickstoffatoms an Stelle einer dreiwerthigen Methin-

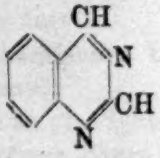
[1]) V. v. Richter, Ber. 16, 677.

[2]) Körner, A. dei Lincei, Trans. 8, 219—222.

[3]) O. Hinsberg, Ber. 17, 318; 18, 1228; 2870; 19, 483 u. s. w.

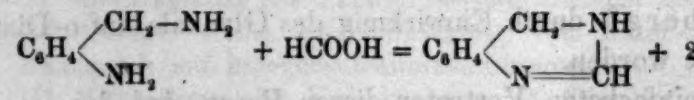
gruppe einmal in die ortho-, das anderemal in die para-Stellung des Pyridinkernes unterscheiden.

Nach unseren jetzigen theoretischen Anschauungen war indessen die Existenzfähigkeit einer dritten isomeren, in demselben Kerne zwei Stickstoffatome enthaltenden Substanz nicht ausgeschlossen, nämlich einer Substanz von der Structurformel:



Es ist nun in der That im Jahre 1885 A. Weddige[1]) gelungen, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf o-Amidobenzamid die ersten sauerstoffhaltigen Derivate dieser Base darzustellen. Später, zum Theil in Gemeinschaft mit M. Körner[2]), hat er die Anzahl derartiger Verbindungen bedeutend vermehrt und deren Verhalten verschiedenen Agentien gegenüber näher untersucht, doch ist es ihm bis jetzt noch nicht gelungen, die freie Base, das Chinazolin, darzustellen.

Der einfachste und nächst liegende Weg zur Darstellung sauerstofffreier Derivate dieses Körpers war ein der Bildung der Anhydrobasen analoger, von Leuckart[3]) schon erwähnter Weg, nämlich die Einwirkung der Säuren, resp. der Anhydride derselben auf o-Amidobenzylamin und dessen Homologe. Man würde auf diesem Wege ganz bestimmt zu dihydrirten Derivaten des Chinazolins gelangen, z. B.:



Indessen scheiterten meine in dieser Richtung angestellten Versuche an der grossen Schwierigkeit der Darstellung o-amidirter Benzylamine. Es ist nämlich bekannt, dass bei der Nitrirung des acetylirten Benzylamins und bei der darauf folgenden Reduction H. Amsel und A. W. Hofmann[4]) p-Amidobenzylamin erhalten haben, und dass sie auf verschie-

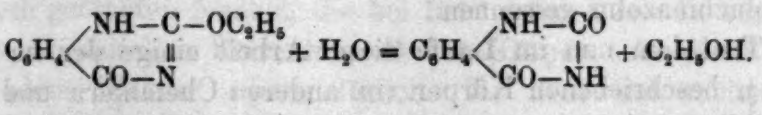
---

[1]) A. Weddige, dies. Journ. [2] 31, 124.
[2]) A. Weddige, das. 36, 141. — M. Körner, das. 36, 155.
[3]) R. Leuckart, Ber. 19, 175.
[4]) Ber. 19, 1284.

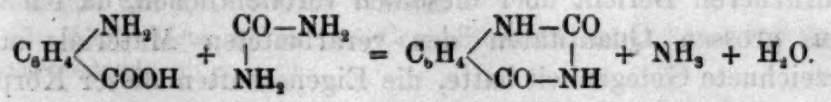
denen anderen Wegen, die sie zur Darstellung dieser Körper eingeschlagen haben, ebenfalls zu keinem günstigen Resultate gelangen konnten. Es schien mir, dass es vielleicht möglich sei, durch kräftige Reduction nitrirter, resp. amidirter Nitrile zum Ziele zu gelangen, doch sind die bezüglichen Versuche, die ich ausgehend vom m-Nitranilin und m-Nitro-p-Toluidin mit m-Nitrobenzonitril und mit m-Nitro-p-Tolunitril ausgeführt hatte, leider erfolglos geblieben. Den Vorrath an o-Amido-p-Tolunitril, welchen ich mir zu diesen Versuchen vorbereitet habe, habe ich in Folge dessen zur Darstellung der m-Homoanthranilsäure und einiger Derivate derselben, sowie zur Darstellung zweier Oxytoluchinazoline verwendet.

Im weiteren Verlaufe meiner Arbeit habe ich noch versucht, auf folgendem Wege freies Chinazolin, resp. das m-Toluchinazolin, darzustellen.

Durch Einwirkung der Salzsäure auf Aethoxylcyanamidobenzol hat P. Griess[1]) vor 20 Jahren o-Uramidobenzoyl erhalten:



Denselben Körper erhielt er auch beim Zusammenschmelzen der Anthranilsäure mit Harnstoff:



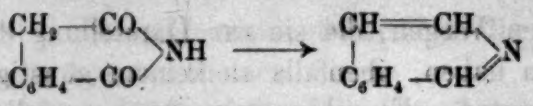
Aus der Structurformel des o-Uramidobenzoyls geht hervor, dass man es als eine Diketoverbindung des Chinazolins auffassen kann, es war somit sehr wahrscheinlich, dass es bei der Zinkstaubdestillation in Chinazolin übergehen würde:

analog der in der letzten Zeit durchgeführten Umwandlung des Homo-o-Phtalimids in Isochinolin[2]):

---

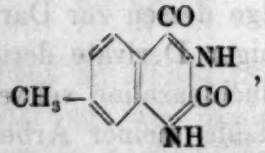
[1]) P. Griess, Ber. 2, 415.

[2]) M. Le Blanc, Ber. 21, 2299.



und der Ueberführung des Succinylimids in Pyrrol[1])

Diese Reaction durchzuführen, habe ich mit einem Homologen des o-Uramidobenzoyls versucht, und zwar mit m-Methyl-o-Uramidobenzoyl:



welches durch Zusammenschmelzen des Harnstoffs mit o-Amido-p-Toluylamid oder mit m-Homoanthranilsäure dargestellt war. Indessen sowohl bei Anwendung der Zinkstaubdestillation, wie auch bei den mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Eisessiglösungen ausgeführten Reductionsversuchen wurde kein m-Toluchinazolin gewonnen.

Trotzdem nun im Laufe dieser Arbeit einige der im Folgenden beschriebenen Körper von anderen Chemikern und von mir selbst in einer vorläufigen Mittheilung flüchtig erwähnt worden sind, so will ich dennoch an dieser Stelle einen ausführlicheren Bericht über dieselben veröffentlichen, da ich bei den grossen Quantitäten des verarbeiteten Materials ausgezeichnete Gelegenheit hatte, die Eigenschaften dieser Körper genau kennen zu lernen.

---

o-Nitro-p-Tolunitril: (1) CH_3 . C_6H_3 . (3) NO_2 . (4) CN.

Das o-Nitro-p-Tolunitril, das Ausgangsmaterial zu der ganzen Arbeit, wurde aus m-Nitro-p-Toluidin

($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$)

nach der Methode von Sandmeyer[2]) dargestellt.

Zu diesem Behufe wurden je 15 Grm. fein gepulvertes m-Nitro-p-Toluidin in 500 Grm. Wasser suspendirt, mit 17,6 Ccm. Salzsäure vom spec. Gew. 1,17 angesäuert und mit einer

---

[1]) Chichester A. Bell, Ber. 13, 877; Bernthsen, das. 13, 1047.
[2]) Das. 18, 1492.

Lösung von 7 Grm. Natriumnitrit in 40 Grm. Wasser diazotirt. Gleichzeitig wurden in einem anderen Kolben 25 Grm. Kupfersulfat in 150 Grm. Wasser gelöst, auf 60°—80° erwärmt und mit 28 Grm. 96% Kaliumcyanids portionenweise versetzt. In diese Kupfercyanür-Cyankaliumlösung wurde die Lösung der Diazoverbindung unter fortwährendem Schwenken des Kolbens in kleinen Portionen eingegossen, darauf kurze Zeit zum Sieden erhitzt und durch ein Faltenfilter filtrirt. Aus dem Filtrate krystallisirte beim Abkühlen ein Gemisch des Nitrotolunitrils und des Kupfercyanürs, von welchem durch Auskochen mit Weingeist und Ausfällen aus dieser Lösung mit Wasser das Nitril getrennt wurde. Bedeutend grössere Mengen des Nitrils bleiben auf dem Filter in Form eines dunkelbraunen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Oeles, welches durch Krystallisiren aus grossen Mengen siedenden Wassers gereinigt wurde. Auf diese Weise erhält man 90% der berechneten Menge an ganz reinem o-Nitro-p-Tolunitril.

Das o-Nitro-p-Tolunitril krystallisirt aus Wasser in langen, hellgelb gefärbten Nadeln, die bei 101° schmelzen. In sämmtlichen organischen Solventien ist der Körper sehr leicht, in siedendem Wasser schwer löslich. Er lässt sich sublimiren und destillirt, allerdings nur schwierig, mit Wasserdämpfen.

1. 0,3424 Grm. der lufttrocknen Substanz gaben 0,7418 Grm. Kohlensäure und 0,11815 Grm. Wasser.

2. 0,1882 Grm. gaben 28,9 Ccm. Stickstoff bei 17° und 734 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $CH_3 . C_6H_3 . NO_2 . CN$:		Gefunden: 1.	2.
C_8	96	59,26	59,09	—
H_6	6	3,70	3,83	—
N_2	28	17,28	—	17,74 %
O_2	32	19,76	—	—
	162	100,00		

Einige Versuche, die vorgenommen wurden, um das o-Nitro-p-Tolunitril mit Natrium in alkoholischer Lösung zu reduciren, haben zu keinem günstigen Resultate geführt. Das Hauptprodukt bildete dabei immer einen braunen, amorphen Körper, der seine Entstehung offenbar einer nur theilweisen Reduction der Nitrogruppe verdankte.

o-Amido-p-Tolunitril: (1) CH_3. C_6H_3. (3) NH_2. (4) CN.

Die Reduction des o-Nitro-p-Tolunitrils zum o-Amido-p-Tolunitril gelingt am besten durch Anwendung von Zinn und Salzsäure. Man nimmt dazu zweckmässig auf einen Theil des o-Nitro-p-Tolunitrils drei Theile Zinn, übergiesst das Gemisch mit verdünnter Salzsäure und lässt es ruhig stehen. Die sich dabei entwickelnde Wärme reicht gewöhnlich aus, um die Reaction zu Ende zu führen, d. h. zu dem Punkte, in dem die letzten Tropfen des öligen, in der Flüssigkeit suspendirten Nitronitriles verschwunden sind. Manchmal, wenn die Reduction einen sehr langsamen Verlauf nimmt, scheidet sich aus der Flüssigkeit in dem Maasse, als sich das Nitrotolunitril auflöst, ein rother, krystallinischer Körper aus, der, wie weiter unten nachgewiesen wird, das Azoxytolunitril vorstellt. Das Reactionsprodukt wird mit grösseren Mengen Wasser verdünnt, wobei sich gewöhnlich ein Theil des gebildeten o-Amido-p-Tolunitrils in Form eines gelben, krystallinischen Niederschlages ausscheidet, welcher schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist den richtigen Schmelzpunkt, 94°, besitzt. Der Rest des Amidotolunitrils wird nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff durch einen kleinen Ueberschuss von Natronlauge in Freiheit gesetzt. Aus dem alkalischen Filtrate scheidet Salzsäure eine kleine Menge der gleichzeitig durch Verseifen des Amidotolunitrils entstehenden m-Homoanthranilsäure ab. Wenn man die eingedampften Filtrate vom Zinnsulfid längere Zeit in der Ruhe stehen lässt, so krystallisiren manchmal schon aus der sauren Lösung die m-Homoanthranilsäure und das o-Amido-p-Tolunitril in grossen, compacten Krystallen.

Die Ausbeute an o-Amido-p-Tolunitril, ausgeschlossen die gleichzeitig entstehende m-Homoanthranilsäure, beträgt gewöhnlich 80% der berechneten Menge.

Vollkommen reines o-Amido-p-Tolunitril darzustellen, gelingt nicht ohne gewisse Schwierigkeiten, die besonders in den Umständen zu suchen sind, dass man es gewöhnlich mit einer kleinen Beimischung der m-Homoanthranilsäure erhält und dass es ziemlich leicht verseifbar ist. Von der m-Homoanthranilsäure kann man es annähernd trennen durch Krystallisiren aus Petroläther (Fr. 100°—120°), in dem das Amido-

tolunitril bedeutend leichter löslich ist, worauf die mehrmalige Krystallisation aus verdünntem Weingeist noch am schnellsten zum Ziele führt.

1. 0,23655 Grm. Substanz (exsiccatortrocken) gaben 0,62285 Grm. Kohlensäure und 0,1303 Grm. Wasser.

2. 0,1423 Grm. Substanz gaben 27,8 Ccm. Stickstoff bei 18° und 732 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $CH_3 . C_6H_3 . NH_2 . CN$:		Gefunden: 1.	2.
C_9	96	72,72	71,81 %	—
H_8	8	6,06	6,12 „	—
N_2	28	21,21	—	21,75 %
	132	99,99		

Das o-Amido-p-Tolunitril krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dünnen, meistens hexagonalen Blättchen, seltner in abgestumpften Spiessen, die eine gelbliche bis rein weisse Färbung besitzen und starken Perlmutterglanz zeigen. Es schmilzt bei 94°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, löslich in gewöhnlichem Aether und in Petroläther (Fr. 100°—120°). Flüchtig mit Wasserdämpfen. Es hat schwach basische Eigenschaften, Wasser scheidet es aus den Lösungen in Säuren aus.

Mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt, zersetzt es sich in Kohlensäure, Ammoniak und m-Toluidin. Dieser Zersetzung geht offenbar eine Verseifung des Nitrils zu Homoanthranilsäure voraus, und erst diese letztere zerfällt nach der Gleichung:

$$CH_3 . C_6H_3 \begin{cases} NH_2 \\ COOH \end{cases} = CO_2 + CH_3 . C_6H_4 . HN_2.$$

Das m-Toluidin wurde nach dem Ausscheiden mit Alkali, Ausschütteln mit Aether und Ueberdestilliren in die Acetylverbindung übergeführt, welche nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 65,5° schmolz.

Die verschiedensten Versuche, die vorgenommen wurden, um das o-Amido-p-Tolunitril zum o-Amido-p-Tolubenzylamin zu reduciren, sind resultatlos geblieben. Das o-Amido-p-Tolu-

nitril erwies sich beständig sowohl gegenüber Aethylalkohol und Natrium, Amylalkohol und Natrium, wie auch gegenüber Zinn und Salzsäure oder Zink und Salzsäure.

o-Acetamido-p-Tolunitril:
(1) $CH_3 . C_6H_3 . (3)NH . COCH_3 . (4) CN.$

Das o-Amido-p-Tolunitril wurde kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht. Die Reactionsmasse erstarrte beim Erkalten zu einem Kuchen weisser Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 133° schmolzen.

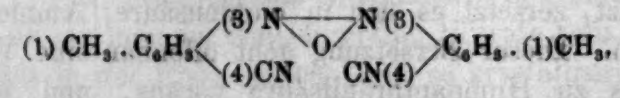
0,1584 Grm. Substanz (exsiccatortrocken) gaben 23,2 Ccm. Stickstoff bei 19° und 732 Mm. Barometerstand.

	Ber. f. $CH_3 . C_6H_3 \langle {CN \atop NH . COCH_3}$:	Gefunden:
N	16,00	16,27 %.

Unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und in gewöhnlichem Aether. Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und in siedendem Petroläther (Fr. 100°—120°).

Es ist weder in Säuren noch in Alkalien in der Kälte löslich.

o-Azoxy-pTolunitril:



Wie ich schon erwähnt habe, entsteht manchmal bei der Reduction des o-Nitro-p-Tolunitrils neben dem Amidotolunitril noch ein zweiter Körper, der sich noch während der Reaction aus der sauren Flüssigkeit in ziemlich grossen und compacten, rothen Krystallen ausscheidet. Der Körper wurde sodann nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 95% Weingeist analysirt und ergab dabei Zahlen, die ziemlich genau für das Azoxytolunitril stimmen:

1. 0,2697 Grm. Substanz (exsiccatortrocken) gaben 0,6845 Grm. Kohlensäure und 0,1093 Grm. Wasser.

2. 0,1740 Grm. derselben Substanz gaben 32,2 Ccm. Stickstoff bei 21,5° und 735 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_7H_6.CN-N<\overset{O}{}>N-CN.C_7H_6$:		Gefunden: 1.	2.
C_{16}	192	69,56	69,22 %	—
H_{12}	12	4,35	4,50 „	—
N_4	56	20,29	—	20,41 %
O	16	—	—	—
	276			

Es gelang mir nicht festzustellen, unter welchen Bedingungen das Azoxytolunitril bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht, denn es ist mir öfters vorgekommen, dass bei zwei gleichzeitigen und augenscheinlich ganz übereinstimmenden Reductionsversuchen in einem Kolben bedeutende Mengen, manchmal bis 20% des angewandten Nitrotolunitrils, an Azoxytolunitril erhalten wurden, während dagegen im anderen gar keine Spur dieses Körpers sich bildete.

Dass der Körper in der That der Gruppe der Azoxykörper angehört, bestätigt der Umstand, dass er sich mit grosser Leichtigkeit bei der Reduction des o-Nitro-p-Tolunitrils mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung bildet. Man muss nur in diesem Falle einen Ueberschuss an Natriumamalgam vermeiden, da die Reduction zu energisch wird und bis zum Amidotolunitril verlaufen kann. Uebrigens wird die Reaction zweckmässig in einer schwach mit Essigsäure angesäuerten Lösung vorgenommen.

Ich habe auch versucht, den Körper durch Reduction des Nitrotolunitrils mit alkoholischer Kalilösung darzustellen, indessen werden dabei offenbar gleichzeitig auch die Cyangruppen angegriffen; es resultirt ein brauner, amorpher Körper, von ausgesprochen saurem Charakter.

Das Azoxy-p-Tolunitril krystallisirt aus Weingeist in verästelten, pomeranz-rothen Nädelchen, die bei 182° schmelzen. In Weingeist, sogar in der Siedehitze, ist das Nitril ziemlich schwer löslich, und diese Lösungen besitzen eine starke und sehr schöne röthlich-grüne Fluorescenz. Beim Umkrystallisiren des Körpers aus Weingeist habe ich einmal eine interessante Erscheinung beobachtet. Beim langsamen Abkühlen einer in der Siedehitze gesättigten Lösung ist plötzlich der ganze Inhalt des Becherglases zu einem Krystallbrei haarfeiner, fast ganz weisser Nädelchen erstarrt. In der folgenden Viertel-

stunde, in dem Maasse, wie sich die Flüssigkeit weiter abkühlte, verschwanden immer mehr die weissen Nädelchen und an deren Stellen bildeten sich compacte, schwere, rothgefärbte Nadeln, die zu Boden fielen. Als ich die weissen Nadeln aus der Flüssigkeit herausnahm nnd sie behufs Bestimmung des Schmelzpunktes auf dem Fliesspapier liegen liess, gingen sie fast momentan in die rothe Modification über. Die weissen Nadeln scheinen demnach eine labilere Form des Azoxytolunitrils darzustellen.

In Aceton ist das Azoxytolunitril bedeutend leichter löslich als in Alkohol, sehr leicht löslich schon in der Kälte in Chloroform, krystallisirt daraus fast erst nach völligem Verdunsten des Lösungsmittels in grossen, sehr gut ausgebildeten Krystallen. Löslich in Benzol. In Schwefelkohlenstoff und in gewöhnlichem Aether, sogar in der Siedehitze, äusserst schwer löslich, dagegen leicht löslich in siedendem Eisessig.

In verdünnten Säuren und Alkalien ist es unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbrother Farbe, doch zeigt eine derartige Lösung im Spectroskop nur eine einseitige Absorption der violetten und blauen Lichtstrahlen, die sich in keine besondere Streifen auflösen liess.

o-Amido-p-Toluylamid: $(1)CH_3.C_6H_3.(3)NH_2.(4)CONH_2$.

Das Amid der o-Amido-p-Toluylsäure wurde als Zwischenprodukt bei der Verseifung des o-Amido-p-Tolunitrils erhalten. Bei seiner Darstellung verfährt man zweckmässig in folgender Weise: 2 Thle. o-Amido-p-Tolunitril und ein Theil Kalihydrat, gelöst in 40 Thln. Wasser, werden 2—3 Stunden unter Rückfluss gekocht, bis zu dem Punkte, wo die letzten Tropfen des Nitrils, welches in der Flüssigkeit in der Form eines Oeles sich befindet, verschwunden sind. Die alkalische Lösung filtrirt man dann und lässt sie erkalten, es krystallisirt dabei das Amid der Amido-p-Toluylsäure in weissen oder gelblich gefärbten Blättchen. Aus den alkalischen Filtraten von dem Amide kann man nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Ausschütteln mit Aether die gleichzeitig durch weitergehende Verseifung entstandene m-Homoanthranilsäure gewinnen.

0,1345 Grm. des im Exsiccator getrockneten Amides gaben 22,2 Ccm. Stickstoff bei 15° und 783 Mm. Barometerstand.

	Ber. f. $CH_3.C_6H_3\langle^{NH_2}_{CONH_2}$:	Gefunden:
N	18,66	18,69 %.

Der Körper ist aus dem o-Amido-p-Tolunitril durch Anlagerung von 1 Mol. Wasser nach der Gleichung entstanden:

$$CH_3.C_6H_3\langle^{NH_2}_{CN} + H_2O = CH_3.C_6H_3\langle^{NH_2}_{CO.NH_2}.$$

Er krystallisirt in weissen, sehr dünnen Blättchen, seltener in langen, seideglänzenden Nadeln, bei sehr langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösungen in ziemlich grossen, dreieckigen Täfelchen. Er schmilzt bei 146°—147°. In Alkohol, Aceton und Chloroform schon in der Kälte leicht löslich, löslich in siedendem Wasser und in siedendem Benzol, ziemlich schwer in siedendem Petroläther. Unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Salzsaures Salz wurde erhalten durch Auflösen des Amides in Salzsäure. Es ist sehr leicht löslich in Wasser. Krystallisirt in schneeweissen, seideglänzenden Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, welches aber schon im Exsiccator über Schwefelsäure entweicht.

1. 0,5609 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren im Exsiccator 0,0451 Grm. Wasser.

2. 0,2478 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,1891 Grm. Chlorsilber (entspricht 0,00467808 Grm. Chlor).

3. 0,2678 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,2027 Grm. Chlorsilber (entspricht 0,0050145 Grm. Chlor).

	Berechnet für $(C_8H_{10}N_2O.HCl) + 1$ aq.:	Gefunden: 1.
Wasser	8,81	8,04 %.

	$C_8H_{10}N_2O.HCl$:	2.	3.
Chlor	19,03	18,88	18,72 %.

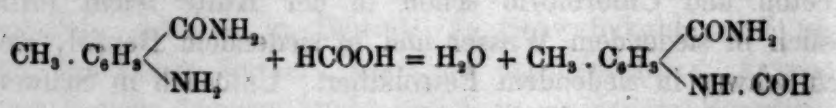
δ-Oxy-m-Toluchinazolin
(Anhydro-formyl-o-amido-p-toluylamid)

$$(2)\,CH_3.\overline{C_6H_3.(5)\,C(OH):N.CH:N}\,(6).$$

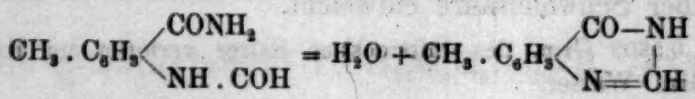
Wie ich schon erwähnt habe, hat A. Weddige die Beobachtung gemacht, dass das o-Amidobenzamid mit Ameisen-

säure oder Essigsäureanhydrid ganz ähnlich reagirt wie das o-Phenylendiamin, dass es nämlich ganz ebenso wie das letztere zuerst in ein formylirtes, resp. acetylirtes Derivat übergeht, welches beim Erhitzen 1 Mol. Wasser verliert unter Bildung einer Anhydroverbindung. Da ich nun grössere Mengen des nächsten Homologen des o-Amidobenzamids, des o-Amido-p-Toluylamids in den Händen hatte, so unternahm ich an demselben die Durchführung der von Weddige angegebenen Reactionen.

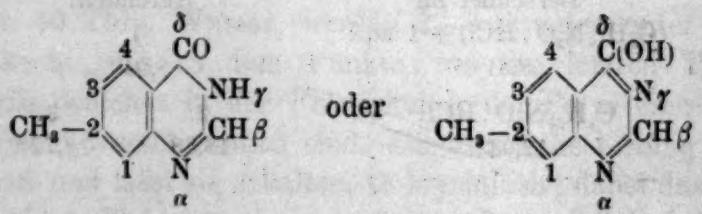
Die Einwirkung der Ameisensäure auf o-Amido-p-Toluylamid verläuft beim Erhitzen sehr schnell und energisch. Die Bildung des Produktes der ersten Reactionsphase:



des o-Formamido-p-Toluylamids habe ich gar nicht beobachten können. Die Abspaltung des Wassers aus dem wahrscheinlich intermediär auftretenden o-Formamido-p-Toluylamid erfolgt offenbar sehr leicht nach der Gleichung:



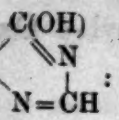
und es entsteht ein δ-Oxy-m-Toluchinazolin, welchem, den Arbeiten Weddige's zu Folge, eine der folgenden Formeln entsprechen muss:



Die erwartete Zusammensetzung bestätigten folgende Analysen:

1. 0,2208 Grm. Substanz (exsiccatortrocken) gaben 0,5488 Grm. Kohlensäure und 0,1041 Grm. Wasser.

2. 0,1690 Grm. Substanz (exsiccatortrocken) gaben 26,5 Cem. Stickstoff bei 21° und 735 Mm. Barometerstand.

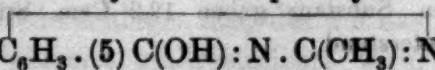


	Ber. f. $CH_3 . C_6H_3$		Gefunden: 1.	2.
C_9	108	67,50	67,78 %	—
H_8	8	5,00	5,23 „	—
N_2	28	17,50	—	17,35 %
O	16	10,00	—	—
	160	100,00		

δ-Oxy-m-Toluchinazolin krystallisirt aus Weingeist in kleinen und compacten, aber undeutlich ausgebildeten Krystallen, die bei 237°—238° schmelzen. In siedendem Alkohol ist der Körper schwer löslich, noch schwieriger löst er sich in siedendem Chloroform und Aceton, bedeutend leichter löslich ist er in siedendem Amylalkohol. In Wasser fast ganz unlöslich, Benzol nimmt auch fast nur Spuren von der Verbindung auf.

In Alkalien ist der Körper ziemlich leicht löslich, schwieriger in Säuren.

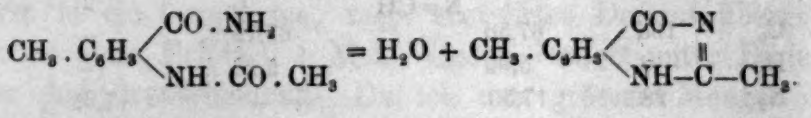
β-Methyl-δ-Oxy-m-toluchinazolin
(Anhydro-acetyl-o-amido-p-toluylamid)



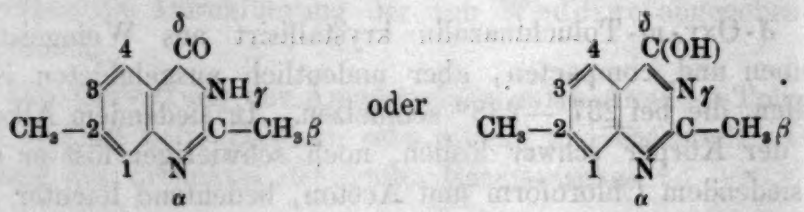
(2) $CH_3 . C_6H_3$. (5) C(OH) : N . C(CH_3) : N (6).

Diese Verbindung wurde erhalten durch mehrstündiges Kochenlassen des o-Amido-p-Toluylamids mit Essigsäureanhydrid. Die auf diese Weise gewonnene Krystallmasse wurde auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen, auf porösem Porcellan getrocknet und darauf aus siedendem Wasser krystallisirt. Sie ist allerdings im Wasser schwer löslich, scheidet sich aber aus demselben, besonders aus verdünnteren Lösungen, nach Verlauf längerer Zeit in haarfeinen, langen, concentrisch gruppirten Nadeln aus. Der Schmelzpunkt der Substanz lag nach der ersten Krystallisation bei 100°—200°, nach der zweiten und dritten stieg er auf 250° und wurde schliesslich nach mehrmaligem weiteren Krystallisiren bei 255° stationär. Höchst wahrscheinlich, trotz des grossen Ueberschusses des Essigsäureanhydrides, den ich zu der Reaction verwendet habe, hat sich hauptsächlich das o-Acetamido-p-toluylamid gebildet, und dieses ist erst beim längeren Kochen mit Wasser, unter Verlust eines

Moleküls Wasser, in β-Methyl-δ-Oxy-m-Toluchinazolin übergegangen:



Der Körper stellt demnach ein in der β-Stellung methylirtes δ-Oxy-m-toluchinazolin dar:



In Weingeist, Aceton und Chloroform ist dieser Körper schon in der Kälte leicht löslich, er unterscheidet sich demnach in dieser Hinsicht scharf vom δ-Oxy-m-Toluchinazolin. In siedendem Benzol sehr leicht löslich, bedeutend schwerer in Petroläther (Fr. 100°—120°), sehr schwer in gewöhnlichem Aether und Wasser. Er löst sich sowohl in Säuren wie auch in Alkalien.

0,0840 Grm. Substanz gaben 12,2 Ccm. Stickstoff bei 15° und 726 Mm. Barometerstand.

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O$:	Gefunden:
N	16,09	16,29 %.

Toluylazimid:
(1) $CH_3 . C_6H_3$. (3) N : N . NH . CO (4).

Die Analogie zwischen dem o-Amido-p-Toluylamid und dem o-Phenylendiamin erstreckt sich auch auf das Verhalten gegen salpetrige Säure, es wird dabei eine Azimidoverbindung erhalten, die vollkommen analog ist der von Weddige und Finger[1]) aus o-Amido-Benzamid erhaltenen Verbindung. Die Eigenschaften meines Körpers habe ich schon an anderer Stelle beschrieben[2]), hier möchte ich nur die Resultate der Analyse mittheilen:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 262.
[2]) Ber. 21, 1538.

1. 0,2146 Grm. Substanz gaben 0,4669 Grm. Kohlensäure und 0,0882 Grm. Wasser.

2. 0,0950 Grm. Substanz gaben 22 Ccm. Stickstoff bei 13° und 729 Mm. Barometerstand.

Ber. für $CH_3 . C_6H_3 \begin{cases} CO—NH \\ N=N \end{cases}$:

			Gefunden: 1.	2.
C_8	96	59,62	59,34 %	—
H_7	7	4,35	4,57 „	—
N_2	42	26,09	—	26,10 %
O	16	9,94	—	—
	161	100,00		

m-Homoanthranilsäure
(o-Amido-p-Toluylsäure)
(1) $CH_3 . C_6H_3 . (3) NH_2 . (4) COOH.$

Wird das o-Amido-p-Tolunitril, oder das entsprechende Amid, mit wässriger Kalilauge bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht, so scheidet sich nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit die m-Homoanthranilsäure in Form eines krystallinischen Niederschlages aus, der auf das Filter gebracht und aus 95 % Weingeist umkrystallisirt wird. Der Rest der Säure wird aus der Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Bequemer ist es, die erste Operation des Aufsammelns des Niederschlages zu unterlassen, und die ganze Menge der Homoanthranilsäure in Aether aufzunehmen, und den Aetherrückstand aus Weingeist umzukrystallisiren. Man erhält auf diese Weise in weit kürzerer Zeit ein ganz reines Produkt.

1. 0,2166 Grm. der Säure gaben 0,5029 Grm. Kohlensäure und 0,1200 Grm. Wasser.

2. 0,1341 Grm. Substanz gaben 11,5 Ccm. Stickstoff bei 15° und 726 Mm. Barometerstand.

3. 0,3235 Grm. Substanz gaben 0,1742 Grm. Wasser und 0,7439 Grm. Kohlensäure.

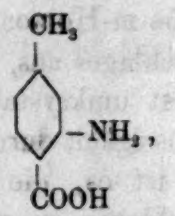
4. 0,2022 Grm. Substanz gaben 18,6 Ccm. Stickstoff bei 15° und 729 Mm. Barometerstand.

5. 0,1661 Grm. Substanz gaben 14,8 Ccm. Stickstoff bei 16° und 746 Mm. Barometerstand.

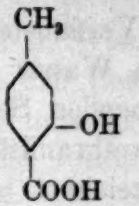
	Ber. für $CH_3 . C_6H_3 \begin{matrix} NH_2 \\ COOH \end{matrix}$:		Gefunden:				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_8	96	63,58	63,32	—	62,70 %	—	—
H_9	9	5,96	6,15	—	5,97 „	—	—
N	14	9,27	—	9,62	—	10,36	10,23 %
O_2	32	21,19	—	—	—	—	—
	151	100,00					

Die m-Homoanthranilsäure krystallisirt aus 96% Weingeist in derben, abgestumpften Nadeln, aus stark verdünntem Weingeist in undeutlichen Blättchen, oder in haarfeinen, gekrümmten Nadeln.

Im Capillarrohr schmilzt sie bei 177° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit. Erhitzt man noch einige Grade über den Schmelzpunkt so beginnt aus der ganzen Masse Kohlensäure sich zu entwickeln. Es bleibt das m-Toluidin zurück, welches durch Ueberführung in das bei 65° schmelzende Acetylderivat als solches erkannt wurde. Dieser Zerfall bestätigt vollkommen die der Homoanthranilsäure zugeschriebene Structurformel:



die schon nach der Synthese der Säure aus dem m-Nitro-p-Toluidin als einzig möglich erscheinen musste. Diese Structurformel bestätigt auch die Umwandlung, welche m-Homoanthranilsäure unter der Einwirkung der salpetrigen Säure erfährt. Erhitzt man nämlich die in der Kälte gemischten Lösungen der salzsauren Homoanthranilsäure und Natriumnitrit im Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung, so scheidet sich ein brauner Niederschlag einer neuen Säure, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 174° (uncorr.) schmilzt, aus. Die neue Säure krystallisirt in Nadeln, giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung und stimmt sonst in allen ihren Eigenschaften mit der m-Homosalicylsäure, welcher unzweifelhaft folgende Formel zukommt:



Da nun aber diese Säure aus der Homoanthranilsäure durch einfache Vertretung der NH_2-Gruppe durch OH entstanden ist, so unterliegt es gar keinem Zweifel, dass die relative Stellung dieser Gruppen in den beiden Säuren dieselbe ist.

Die m-Homoanthranilsäure ist sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether und Benzol, dagegen schwer löslich in siedendem Wasser, Petroläther (Fract. 100°—120°) und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen besitzen eine schwach bläuliche Fluorescenz, eine Eigenschaft, die vielleicht ähnlich wie bei der Anthranilsäure der vollkommen reinen Säure gänzlich abgeht. Sie röthet das blaue Lackmuspapier, besitzt aber gleichzeitig die Eigenschaften einer Säure und einer Base, denn sie bildet zwei Reihen von Salzen, mit Säuren und mit Metalloxyden.

Der Wasserstoff der Amidogruppe der Homoanthranilsäure kann durch Säureradicale ersetzt werden. Der basische Charakter der Säure verschwindet dabei gänzlich.

Das Ammoniumsalz der Homoanthranilsäure krystallisirt in Blättchen, die in Wasser schwer löslich sind. — Silbersalz, erhalten durch Vermischen der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat, krystallisirt in sehr dünnen, weissen Nädelchen. Löslich in Ammoniak. — Das Kupfersalz entsteht in Form eines flockigen, hellgrünen Niederschlages beim Fällen der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfat. In Ammoniak mit blauer Farbe löslich. — Das Eisensalz entsteht als flockiger, dunkel chocoladefarbner Niederschlag beim Fällen des Ammoniumsalzes mit Eisenchlorid. Löslich in Salzsäure und in Ammoniak.

Das Chlorhydrat der Homoanthranilsäure krystallisirt in Nadeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. — Das Sulfat krystallisirt in langen flachen Nadeln. In Wasser leichter löslich als das Chlorhydrat. — Das Nitrat krystallisirt

erst beim vollständigen Verdunsten des Wassers in undeutlichen Nadeln. Es ist in Wasser bedeutend leichter löslich, als die beiden vorhergehenden Salze. Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Homoanthranilsäure durch ihre grosse Condensationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Ausser dem mit Harnstoff entstehendem Condensationsprodukt, welches ich im folgenden näher beschreibe, habe ich auch die bei der Einwirkung von Chlorameisensäureester und Acetessigester entstehenden Körper näher untersucht.

o-Formamido-p-Toluylsäure:
(1) CH_3 . C_6H_3 . (3) NH(COH) . (4) COOH.

5 Grm. Homoanthranilsäure wurden mit 3 Grm. krystallisirter Ameisensäure gemischt. Bei gewöhnlicher Temperatur konnte ich gar keine Einwirkung bemerken; erst als ich den Kolben zu erhitzen anfing, löste sich die Homoanthranilsäure auf; fast unmittelbar darauf fängt die Masse heftig an zu sieden und erstarrt dann zu einem Krystallkuchen aus schneeweissen Nädelchen. Die Reactionsmasse wurde durch zweimalige Krystallisation aus 95 procent. Weingeist gereinigt und analysirt:

1. 0,2737 Grm. der Säure (exsiccatortrocken) gaben 0,6015 Grm. CO_2 und 0,1361 Grm. Wasser.

2. 0,1421 Grm. Substanz gaben 10,2 Ccm. Stickstoff bei 22° und 735 Mm. Barometerstand.

Ber. für $CH_3 . C_6H_3 \begin{cases} NH.COH \\ COOH \end{cases}$:			Gefunden: 1.	2.
C_9	108	60,33	59,94 %	—
H_9	9	5,03	5,52 „	—
N	14	7,82	—	7,90 %
O_2	48	26,82	—	—
	179	100,00		

Die o-Formamido-p-Toluylsäure krystallisirt in sehr dünnen und langen, schneeweissen Nadeln, die starken Seideglanz besitzen und gewöhnlich strahlig von einem Punkte ausgehen. Im Haarröhrchen fängt sie bei 183° an, zu einer weissen Flüssigkeit zu schmelzen, aus welcher Gasbläschen entweichen, wird aber erst bei 186°—187° vollständig farblos und durchsichtig.

In siedendem Weingeist und in Wasser schwer löslich, fast ganz unlöslich in Chloroform und Benzol.

In Mineralsäuren ist sie unlöslich, sehr leicht löslich in Alkalilaugen und in Ammoniak. Röthet das blaue Lackmuspapier.

Bekanntlich liefern die formylirten primären Amine bei der trocknen Destillation unter Kohlenoxyd- und Wasser-Abspaltung die sogenannten Amidinbasen; da der Process gewöhnlich ohne besondere Schwierigkeiten durchführbar ist, so habe ich ihn auch bei dieser Säure durchzuführen versucht. Neben Wasser, brennbaren Gasen, die wahrscheinlich Kohlenoxyd enthielten, erhielt ich bei der trocknen Destillation der formylirten Homoanthranilsäure das Formmetatoluid, welches am charakteristischen Geruche und durch die Ueberführung in Methenyl-di-m-tolylamidin[1]) als solches erkannt wurde, und einen krystallinischen Körper, der nach dem Abpressen von anhaftendem Oel, und nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist, bei ca. 140° schmolz. Der neue Körper krystallisirte in weissen Nadeln, besass basische Eigenschaften, löste sich leicht in Säuren und schied sich aus diesen Lösungen auf Zusatz von Alkalilaugen wieder aus. Er löste sich leicht in Weingeist, Aether und Benzol, war unlöslich in Wasser. Möglicher Weise war er gerade das gesuchte Amidin:

$$CH\begin{cases} NH.C_7H_6.COOH \\ N.C_7H_6.COOH \end{cases};$$

indessen konnte ich den Körper der geringen Menge halber nicht zur Analyse bringen und bei einem anderen Versuche der trocknen Destillation der Säure erhielt ich nur Formmetatoluid neben Kohlensäure und einer kohligen Masse.

o-Acetamido-p-Toluylsäure.

(1) CH_3 . C_6H_3 . (3) $NH(CO.CH_3)$. (4) COOH.

Die Säure wurde analog der o-Formamido-p-Toluylsäure durch Kochen der Homoanthranilsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten. Indessen ist hier die Reaction bei weitem nicht so energisch wie im vorhergehenden Falle. Das krystallinische

[1]) St. v. Niementowski, Ber. 20, 1892.

Reactionsprodukt wurde mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt.

0,2227 Grm. der exsiccatortrocknen Substanz gaben 14,2 Cem. Stickstoff bei 10° und 744 Mm. Barometerstand.

	Ber. für $CH_3 . C_6H_3 \begin{matrix} COOH \\ NH . CO . CH_3 \end{matrix}$	:	Gefunden:
N	7,25		7,49 %.

Die Säure krystallisirt in derben Nadeln, die bei 183° schmelzen. Sie ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in kaltem Chloroform und in siedendem Benzol. In siedendem Wasser und in Petroläther ist sie sehr wenig löslich. Im Allgemeinen löst sie sich in sämmtlichen Lösungsmitteln bedeutend leichter, als die o-Formamido-p-Toluylsäure.

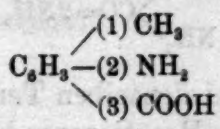
Das Ammoniumsalz krystallisirt in verästelten Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Das Silbersalz scheidet sich als weisser, scheinbar amorpher Niederschlag beim Versetzen der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat aus. Es ist in siedendem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in undeutlich ausgebildeten, rehbraunen Drusen.

In dem Verhalten der Anthranilsäure und der Homoanthranilsäure gegenüber dem Essigsäureanhydrid besteht ein charakteristischer Unterschied, der umsomehr Beachtung verdient als vielen anderen Körpern gegenüber sich diese beiden Säuren ganz analog verhalten. Die Anthranilsäure liefert nämlich beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine bei 220° schmelzende Diacetylanthranilsäure[1]) und will man auf diesem Wege eine Monoacetylanthranilsäure gewinnen, so muss man jeden Ueberschuss des Essigsäureanhydrides vermeiden, man muss sich dann auf äquimolekulare Mengen beschränken. Dagegen habe ich bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrides auf m-Homoanthranilsäure niemals die Bildung einer Diacetylhomoanthranilsäure beobachtet, obwohl ich immer einen bedeutenden Ueberschuss des Essigsäureanhydrides angewandt und immer behufs Beendigung

[1]) Bedson, J. Chem. Soc. 37, 752.

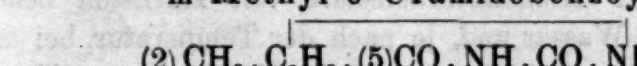
der Reaction die Flüssigkeit mehrere Stunden zum Sieden erhitzt habe.

Auch in den Schmelzpunktsdifferenzen der Anthranilsäure und der m-Homoanthranilsäure und deren Acetylderivaten lässt sich keine Regelmässigkeit auffinden. Es ist möglich, dass grössere Analogien zwischen m-Homoanthranilsäure und der p-Homoanthranilsäure[1]) von Jacobsen und Panaotović (Schmelzp. 172°) oder zwischen m-Homoanthranilsäure und der sogenannten β-Amido-m-Toluylsäure[2])

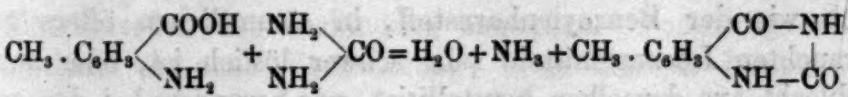


bestehen; indessen sind diese Säuren, besonders die letzte, zu wenig bekannt, als dass ein Vergleich möglich wäre.

m-Methyl-o-Uramidobenzoyl.[3])



Die m-Homoanthranilsäure liefert ganz analog der Anthranilsäure beim Zusammenschmelzen mit Harnstoff einen bei 300° noch nicht schmelzenden Körper, der nach der Gleichung:



entsteht. Den Körper kann man als nächsten Homologen des von Griess entdeckten Benzoylenharnstoffs auffassen, eines in der letzten Zeit ausführlich von Wilh. Abt[4]) untersuchten Körpers.

Es werden äquimolekulare Mengen der m-Homoanthranilsäure und Harnstoff im Paraffinbade in einem langhalsigen Kölbchen erhitzt. Schon bei 150° fängt die Entwicklung von Ammoniak an, aber erst bei 180° verläuft die Reaction recht energisch unter Auftreten geringer Mengen von m-Toluidin,

---

[1]) O. Jacobsen, Ber. 14, 2354; W. Panaotović, dies. Journ. [2] 33, 62.

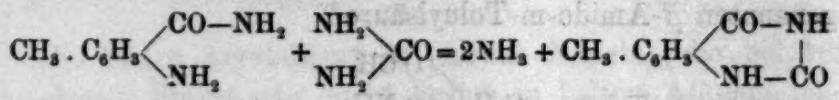
[2]) O. Jacobsen, Ber. 14, 2354.

[3]) Vergl. Kekulé's Chemie der Benzolderivate 2, 329.

[4]) Wilh. Abt, dies. Journ. [2] 39, 140.

welches seine Entstehung einer theilweisen Zersetzung der Homoanthranilsäure verdankt. Indem man nun jetzt langsam die Temperatur des Bades auf 200° steigen lässt, erstarrt der bis jetzt flüssige Kolbeninhalt zu einer festen Krystallmasse des m-Methyl-o-Uramidobenzoyls.

Derselbe Körper entsteht auch beim Zusammenschmelzen des o-Amido-p-Toluylamids mit Harnstoff. Die Reaction verläuft dabei nach folgender Gleichung:



und sie vollzieht sich bei denselben Temperaturen wie im vorhergehenden Falle. Das Reactionsprodukt ist aber nach dieser Methode bei weitem reiner, was wahrscheinlich dadurch zu erklären ist, dass in diesem Falle als Nebenprodukt nur gasiges Ammoniak auftritt, welches sofort entweicht, während bei der Condensation der Homoanthranilsäure mit Harnstoff neben Ammoniak noch Wasser und, je nach der Temperatur, bei der sich die Reaction vollzieht, wechselnde Mengen des m-Toluidins und der Kohlensäure entstehen.

Die Reinigung des m-Methyl-o-Uramidobenzoyls bereitete mir Anfangs grosse Schwierigkeiten, da dieser Körper, ähnlich wie der Benzoylenharnstoff, in sämmtlichen öfters gebrauchten Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, oder auch schlecht aus denselben krystallisirt, was besonders bei den aus m-Homoanthranilsäure dargestellten Partien der Fall ist. Erst im Amylalkohol und im Eisessig fand ich für diesen Körper entsprechende Lösungsmittel. Beim Erkalten der amylalkoholischen Lösungen krystallisirt er in weissen, verästelten Nädelchen. Aus Eisessig krystallisirt er in etwas gelblich gefärbten, sehr dünnen, durchsichtigen Platten. Dieselben enthalten Krystalleisessig, der aber theilweise schon beim Liegen der noch feuchten Substanz an der Luft entweicht, so dass eine quantitative Bestimmung unmöglich war. Auch beim Uebergiessen der eisessighaltigen Krystalle mit Alkohol wird der Krystalleisessig verdrängt, was an sofortigem Matt- und Weisswerden der Krystalle zu erkennen ist.

Bei den Analysen der verschiedenen Partien dieses Körpers habe ich folgende Zahlen erhalten:

1. 0,2501 Grm. roher Substanz (aus o-Amido-p-Toluylamid) gaben 0,5494 Grm. CO_2 und 0,1042 Grm. H_2O und hinterliessen im Schiffchen 0,0019 Grm. Asche.

2. 0,2404 Grm. derselben aus Aethylalkohol umkrystallisirten Substanz gaben 0,5390 Grm. CO_2 und 0,1067 Grm. H_2O.

3. 0,2170 Grm. der rohen aus Homoanthranilsäure gewonnenen Substanz gaben 30,4 Ccm. Stickstoff bei 20° und 731,5 Mm. Barometerst.

4. 0,3022 Grm. der aus o-Amido-p-Toluylamid dargestellten, aus Eisessig krystallisirten, bei 120° getrockneten Substanz gaben 0,6776 Grm. CO_2 und 0,1272 Grm. H_2O.

5. 0,1970 Grm. derselben Substanz gaben 28,2 Ccm. Stickstoff bei 19° und 735 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $CH_3.C_6H_3\langle^{CO-NH}_{NH-CO}$:		Gefunden:				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_9	108	61,36	60,37	61,14	—	61,12 %	—
H_8	8	4,54	4,66	4,91	—	4,68 „	—
N_2	28	15,91	—	—	15,49 %	—	15,96 %
O_2	32	18,18	—	—	—	—	—
	176	99,99					

Im Capillarrohr rasch erhitzt, verändert sich das m-Methyl-o-Uramidobenzoyl bei 300° noch gar nicht. Beim langsamen Erhitzen wird es schon bei 250° dunkel und schliesslich schwarz, aber auch jetzt kann man bei 300° noch kein eigentliches Flüssigwerden der Verbindung bemerken. Vorsichtig erhitzt, sublimirt es ohne Veränderung; seine Dämpfe besitzen, in grösseren Mengen entwickelt, einen eigenthümlichen, stark stechenden Geruch. In Weingeist, Aceton und Wasser ist dieser Körper auch bei Siedetemperaturen nur sehr wenig löslich; aus Wasser krystallisirt er in langen, feinen Nadeln; noch bedeutend schwerer ist er löslich in Chloroform, fast unlöslich in Benzol. Leichter löst sich der Körper in Amylalkohol und in noch höherem Grade in Eisessig.

In verdünnten Mineralsäuren ist der Körper unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure löst er sich auf, doch scheidet er sich aus dieser Lösung beim Eingiessen in Wasser unverändert aus. Erst bei einer Temperatur von ca. 200° scheint die Schwefelsäure auf m-Methyl-o-Uramidobenzoyl einzuwirken. In Alkalien löst es sich aber nur schwierig, offenbar unter Bildung von Salzen, die ich indessen nicht näher untersucht habe.

Wie ich schon in der Einleitung erwähnt habe, habe ich

versucht, ausgehend vom m-Methyl-o-Uramidobenzoyl, das m-Toluchinazolin darzustellen, und zwar vermittelst der Zinkstaubdestillation sowie der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor.

Bei den Zinkstaubdestillationen entstanden minimale Mengen eines dicken, gelben Oeles, neben charakteristisch riechenden, brennbaren Gasen, die nicht condensirt werden konnten, die weiter indifferenter Natur zu sein schienen und höchst wahrscheinlich ihre Entstehung einem tieferen Zerfall des Methyluramidobenzoyls verdankten. Aus dem gelben Oele schied sich beim Stehen eine geringe Menge des unveränderten Methyluramidobenzoyls (welches übersublimirt war), von welchem das Oel getrennt wurde, worauf man es in Salzsäure löste und mit Aether schüttelte. Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten eine geringe Menge eines bei 94° schmelzenden Körpers, welcher den Eigenschaften und der Analyse zufolge als o-Amido-p-Tolunitril erkannt wurde.

0,1222 Grm. Substanz (exsiccatortrocken) gaben 0,3222 Grm. CO_2 und 0,0696 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_8H_8N_2$:	Gefunden:
C	72,72	71,90 %
H	6,06	6,33 „ .

Es scheint mir indessen nicht ganz sicher bewiesen, dass der Körper seine Bildung wirklich der Zinkstaubdestillation verdankt; denn es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass er ursprünglich in dem zur Reaction angewandten o-Amido-p-Toluylamid vorhanden war. Der in Salzsäure gelöst gebliebene Theil des Oeles scheidet sich daraus beim Zusatz von Natronlauge aus. Mit Platinchlorid giebt dieses Chlorhydrat einen amorphen, gelben Niederschlag des Platindoppelsalzes; mit Eisenchlorid erhitzt, wird die Lösung zuerst röthlich und darauf dunkel violett, wobei sich ein flockiger Niederschlag ausscheidet. Das Chlorhydrat krystallisirte im Exsiccator in undeutlichen Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind, deren Menge aber zur Analyse nicht ausreichend war.

Günstigere Resultate erwartete ich von den mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor angestellten Versuchen. Dieselben wurden in folgender Weise vorgenommen: Je 1,5 Grm. m-Methyl-o-Uramidobenzoyl wurden in einem Digestionsrohr

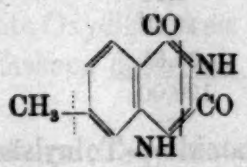
mit 5 Grm. Eisessig, 8—10 Grm. Jodwasserstoffsäure (vom spec. Gew. 1,94) und 2,5 Grm. rothem Phosphor acht Stunden auf 210°—215° erhitzt. Die Röhren öffneten sich unter starkem Drucke, der von brennbaren Gasen herrührte. Der Röhreninhalt wurde in Wasser aufgeschlämmt, filtrirt, eingedampft und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Es schied sich dabei eine geringe Menge einer öligen Base ab, die zweimal mit Wasserdampf übergetrieben, in Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich überdestillirt wurde.

1. 0,2395 Grm. Substanz gaben 0,6840 Grm. CO_2 und 0,1989 Grm. H_2O.

2. 0,1215 Grm. Substanz gaben 14 Ccm. Stickstoff bei 19° und 739 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $CH_3 . C_6H_4 . NH_2$:		Gefunden: 1.	2.
C_7	84	78,50	77,88 %	—
H_9	9	8,41	9,22 „	—
N	14	13,08	—	12,92 %
	107	99,99		

Die Analysen der Base stimmen am besten mit der Formel eines Toluidins überein. Die Eigenschaften und Reactionen sowie der Schmelzpunkt des Acetylderivates, den ich bei 107° fand, bewiesen, dass hier o-Toluidin vorlag. Die Jodwasserstoffsäure sprengt somit den zwei N-Atome enthaltenden Chinazolinring wie auch die in der m-Stellung befindliche CH_3-Gruppe ab:



und hydrirt gleichzeitig die am Benzolkern bleibenden Carbonyl- und Imid-Gruppen zum Methyl und Amid des o-Toluidins. Trotz der hohen Temperatur und der Concentration der Jodwasserstoffsäure verläuft der Process ziemlich unvollständig; aus 7 Grm. des m-Methyl-o-Uramidobenzoyls habe ich im ganzen kaum 1 Grm. o-Toluidin erhalten, neben kleinen Mengen des unveränderten Methyluramidobenzoyls. Andere basische Produkte neben dem o-Toluidin aufzufinden, gelang mir nicht.

Nitro-o-acetamido-p-toluylsäure:
(1) CH_3 . C_6H_2 . (3) NH . $COCH_3$. (4) COOH (?) NO_2.

Die in folgendem beschriebenen Versuche habe ich unternommen, in der Hoffnung, dass es mir erstens vielleicht gelingen werde, zu einem den Anhydrosäuren Kaisers[1]) analogen Körper zu gelangen, und zweitens, dass, ausgehend von nitrirter Homoanthranilsäure, die Darstellung einer Dioxy-p-Toluylsäure möglich werde, die in mancher Hinsicht interessant sein dürfte. Die Arbeiten in diesen beiden Richtungen sind noch nicht abgeschlossen.

Die o-Acetamido-p-Toluylsäure wurde bei 15°—25° in sechsfache Menge conc. Salpetersäure (spec. Gew. 1,50) eingetragen. Das Reactionsprodukt wird in Wasser gegossen, mit Wasser auf dem Filter ausgewaschen und aus Weingeist bis zum constantem Schmelzpunkt umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise gewöhnlich $^2/_3$ von dem Gewichte der angewandten Acetylhomoanthranilsäure an reiner Mononitrosäure.

1. 0,2491 Grm. Substanz (exsiccatortrocken) gaben 0,4606 Grm. CO_2 und 0,1041 Grm. Wasser.

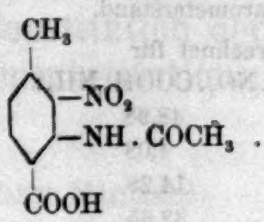
2. 0,1383 Grm. Substanz (exsiccatortrocken) gaben 14,7 Cem. Stickstoff bei 21° und 730 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $CH_3.C_6H_2.NH.COCH_3.NO_2.COOH$:		Gefunden: 1.	2.
C_{10}	120	50,42	50,42 %	—
H_{10}	10	4,20	4,64 „	—
N_2	28	11,77	—	11,66 %
O_5	80	33,61	—	—
	238	100,00		

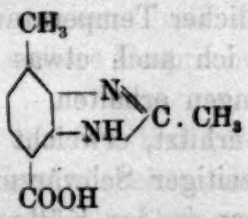
Die Nitro-o-Acetamido-p-Toluylsäure schmilzt bei 210°. Sie krystallisirt in hellgelben Nadeln, die in Alkohol schon in der Kälte sehr leicht löslich sind, und die sich noch leichter in Aceton lösen. Löslich in Aether und Chloroform, sehr schwer löslich in siedendem Benzol. In kaltem Wasser unlöslich, in siedendem lösen sich kaum Spuren von der Säure auf. Setzt man zu einer solchen wässrigen Lösung Eisenchlorid, so entsteht ein hellgelber, flockiger Niederschlag, der in Salzsäure löslich ist.

[1]) Kaiser, Ber. 18, 2944.

Es war nicht ausgeschlossen, dass die Nitrogruppe in der neuen Säure sich in der benachbarten Stellung zur acetylirten Amidogruppe befindet:



In diesem Falle würde die Säure bei der Reduction eine Anhydrosäure von der Formel:



geben müssen. Ein vorläufiger Reductionsversuch zeigte indessen, dass die Stellung der NO_2-Gruppe in der neuen Säure höchst wahrscheinlich eine andere sei. Wenn man das Chlorhydrat des Reductionsproduktes mit Alkali versetzt und an der Luft stehen lässt, so wird es sehr schnell zu einem violetten, metallisch glänzenden Farbstoff oxydirt, welcher in Weingeist ziemlich schwer, in Wasser äusserst leicht mit rother Farbe löslich ist. Aus wässriger Lösung wird der Farbstoff durch Bleizucker vollständig in Form eines unlöslichen Bleilackes ausgefällt. Diese leichte Oxydirbarkeit des Reductionsproduktes spricht gegen die Auffassung desselben als Anhydrosäure.

Nitro-o-amido-p-toluylsäure:
(1) CH_3 . C_6H_3 . (3) NH_2 . (4) COOH . (?) NO_2.

Dieselbe wurde durch Verseifung der Nitro-o-acetamido-p-toluylsäure mit Kalilauge gewonnen. Aus dem Reactionsprodukt krystallisirt beim Abkühlen das Kaliumsalz der neuen Säure aus; dasselbe wurde durch Krystallisiren aus Wasser gereinigt und darauf in wässriger Lösung mit Salzsäure zersetzt; es schied sich dabei die freie Säure in hellgelben Nädelchen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist analysirt wurden.

1. 0,2553 Grm. Substanz, bei 110°—115° getrocknet, gaben 0,4599 Grm. CO_2 und 0,0991 Grm. Wasser.

2. 0,0923 Grm. derselben Suhstanz gaben 12,2 Ccm. Stickstoff bei 23° und 739 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $CH_3.C_6H_2.NO_2.COOH.NH_2$:		Gefnnden: 1	2.
C_8	96	48,98	49,13 %	—
H_8	8	4,08	4,31 „	—
N_2	28	14,28	—	14,56 %
O_4	64	32,65	—	—
	196	99,99		

Die Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches schon theilweise bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft entweicht. Infolge dessen habe ich auch etwas zu niedrige Zahlen bei den Wasserbestimmungen erhalten.

Im Capillarrohr erhitzt, erweicht die Säure bei 240° und schmilzt unter gleichzeitiger Schwärzung bei 245°. In Weingeist und Aceton schon in der Kälte sehr leicht löslich, sehr schwer löslich in Chloroform, fast unlöslich in Benzol. Löslich in gewöhnlichem Aether, unlöslich im Petroläther. Löslich in siedendem Wasser, scheidet sich daraus beim Erkalten der Lösung fast vollständig in gelben Nadeln aus.

Das Kaliumsalz krystallisirt in rothgelben, strahlig gruppirten Nadeln. In siedendem Wasser sehr leicht löslich. Enthält 2 Mol. Krystallwasser.

1. 0,5632 Grm. des Salzes verloren bei 110° 0,0758 Grm. Wasser.
2. 0,2469 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,0859 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet für $C_8H_7N_2O_4K + 2$ aq.	Gefunden: 1.
H_2O	13,33	13,46 %.

	Berechnet für $C_8H_7N_2O_4K$:	Gefunden: 2.
Kalium	16,66	15,60 %.

Lemberg, im Mai 1889. Technische Hochschule, Laboratorium f. allgem. Chemie.

Bemerkungen zu der Abhandlung von J. Wislicenus: „Zur geometrischen Constitution der Krotonsäuren und ihrer Halogensubstitutionsprodukte“;

von

Arthur Michael.

Im Bd. 248 der Annalen der Chemie hat J. Wislicenus auf meine Kritik seiner Abhandlung „Ueber die räumliche Anordnung u. s. w.“ geantwortet und zwar in einer Weise, welche meinerseits eine weitere Besprechung des Gegenstandes erforderlich macht.[1])

Auf Seite 345 wirft mir Wislicenus vor, ich habe durch ein Citat aus einer seiner Arbeiten den Anschein erweckt, meine eignen Meinungen Wislicenus zuzuschreiben.

Die betreffende Stelle aus meiner Kritik[2]) lautet: „Behandelt man die durch Addition von Chlor zu fester Krotonsäure entstehende $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure mit Alkalien, so entsteht neben der bei 66° schmelzenden Allo-α-Chlorkrotonsäure[3]) wenig von der bei 97° schmelzenden α-Chlorkrotonsäure[4]), die daher nach Wislicenus aus der weniger bevorzugten Configuration sich bilden muss.“

Es ist ersichtlich, dass das Citat allein auf die Bildung von α-Chlorkrotonsäure sich bezieht; hätte ich, wie dies Wislicenus[5]) annimmt, erst am Ende der betreffenden Stelle Wislicenus citirt, so wäre der Einwurf berechtigt gewesen. Der Ausdruck „nach“ bezieht sich einzig auf die consequente Anwendung der Wislicenus'schen Hypothese auf die betreffende Reaction, und war wohl berechtigt, weil Wislicenus

[1]) Die Wislicenus'sche Abhandlung ist mir erst vor wenigen Tagen zu Gesicht gekommen, da ich seit längerer Zeit von meinem Laboratorium abwesend bin. Beim Schreiben dieser Bemerkungen hat mir ausser einem Separatabdruck der Wislicenus'schen Abhandlung und meiner früheren Kritik keine chemische Literatur zur Verfügung gestanden.

[2]) Dies. Journ. [2] 38, 6.

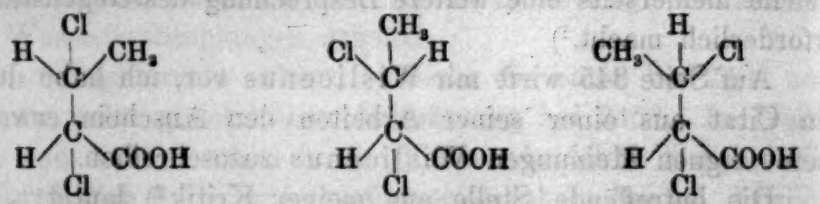
[3]) Michael u. Browne, Am. Chem. J. 9, 221 u. 281.

[4]) Wislicenus, Ber. 1887, S. 1009.

[5]) Ann. Chem. 248, 345.

die Anwendung seiner Hypothese auf diese Reaction besprochen hat, und von der Nothwendigkeit der Annahme einer Drehung bei einem ungesättigten Körper bei gewöhnlicher Temperatur und von Platzwechsel[1]) kein Wort geschrieben hat. Dass Wislicenus nun zur Erklärung der Bildung von α-Chlorkrotonsäure derartige Annahmen nöthig gefunden hat, zeigt, dass meine Einwendung berechtigt war.

Die Zersetzung der $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure bedarf übrigens einer weiteren Auseinandersetzung, da bei der Wislicenus'schen Darstellungsweise es eigentlich nicht die freie Säure sondern das Natriumsalz ist, welches zersetzt wird.[2]) Von den drei möglichen Configurationen der Säure:



Erste Lage. Zweite Lage. Dritte Lage.

bemerkt Wislicenus[3]): „Von diesen werden die „zweiten" Lagen die für die freie Säure meist begünstigten sein, während die „dritten" den Werth für die meisten Salze haben dürfte, ohne dass für die letzteren die „zweiten" wirklich ungünstige Configuration darstellen."[4]) Es ist nun sehr befremdend, dass, trotzdem die dritte Lage für Salze die meist begünstigte sei, die Allo-α-Chlorkrotonsäure sich allein aus der weniger begünstigten Configuration bilden soll, und zwar mit grosser Leichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur. Es scheint, als ob Hr. Wislicenus zur Erklärung dieser Erscheinung seine Hypothese erweitern müsse.

Bei der Besprechung der Reduction von Trichlorbuttersäure habe ich folgende Bemerkung gemacht[5]): „Die α-Chlorkrotonsäure kann aber durch Reduction nur aus I oder II

[1]) Ann. Chem. 248, 296.

[2]) Das. 248, 289.

[3]) Das. 248, 287.

[4]) Es wäre von Interesse, wenn Wislicenus sich über den Ausdruck „die meisten Salze" erklären würde.

[5]) Dies. Journ. [2] 38, 7.

entstehen, und von diesen ist jedenfalls die letztere die bevorzugte, da Methyl positiver ist, als Wasserstoff.[1])

Auf dieser Seite seiner Abhandlung versucht Wislicenus die Bildung von Brommethakrylsäure neben Allobrommethakrylsäure bei der Zersetzung von Mesadibrombrenzweinsäure zu erklären, und dabei ist er zu der Annahme gezwungen, dass „durch die überwiegende Verwandtschaft des Broms zum Methyl" ein innermolekularer Platzwechsel veranlasst wird. Der Zweck des Citates war, zu zeigen, welche grosse Affinität Wislicenus dem Methyl zum Brom zumisst, umsomehr da es sich bei der betreffenden Reaction gar nicht handelt, wie Wislicenus früher und noch jetzt meint: „um die Concurrenz der Affinitäten eines Brom- und eines Wasserstoffatoms des einen Kohlenstoffsystems gegen eine Methyl- und ein Carboxylgruppe des anderen"[2]), sondern es ist an der Stelle von Carboxyl COONa zu setzen. Wenn nun die „überwiegende Verwandtschaft des Broms zum Methyl" Platzwechsel des Methyls mit COONa veranlasst, trotzdem dass „unter dem Einfluss der besonders starken (sic!!) chemischen Anziehung zwischen Halogen und Metall die möglichste räumliche Annäherung der beiden Elemente"[3]) schon eingetreten ist, so meine ich doch, dass das Citat wohl „von fern auf den fraglichen Fall anwendbar wäre."[4])[5])

---

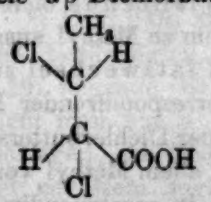
[1]) Vergl. Wislicenus, S. 66.

[2]) Wislicenus, Ann. Chem. 248, 346.

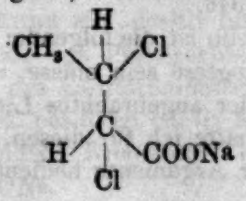
[3]) Wislicenus, S. 60.

[4]) Wislicenus, Ann. Chem. 248, 346.

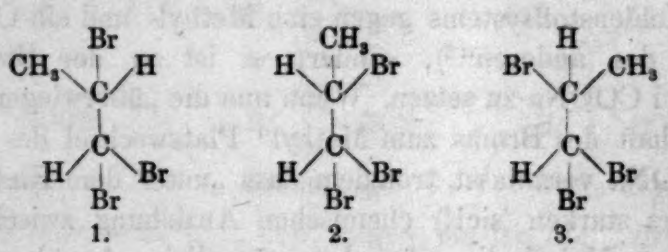
[5]) Es ist schon darauf hingewiesen worden, dass Wislicenus (Ann. Chem. 248, 287) für die freie $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure die Configuration



als die meist begünstigte angiebt, während für das Salz die Configuration



Weiter, betreffend das Citat über die Bildung der Brommethakrylsäure, bemerkt Wislicenus[1]): „Von der Concurrenz zwischen den Verwandtschaften der Methylgruppe und des Wasserstoffatomes zu einem Halogenatome ist absolut keine Rede.“ Diese Bemerkung erweckt den Anschein, dass Wislicenus der Annahme, dass Methyl positiver als Wasserstoff sei, nicht zustimmt, und dass er gegen die Anwendung einer solchen Annahme bei seiner Hypothese protestirt[2]); indessen kommt ein Beispiel sogar in derselben Abhandlung vor, wo Wislicenus ein solches Argument gebraucht. Auf S. 324 stellen Wislicenus und Langbein folgende Betrachtungen an. Durch Addition von Brom mit Isobrompropylen entsteht ein Tribrompropan, welches die Configurationen:



1. 2. 3.

besitzen kann. „Von diesen ist 3 die meist begünstigte, aber auch mehr begünstigt als 1 ist 2, weil in letzterer das stark positive (sic!!) Methyl mit einem Bromatom correspondirt.“ Angesichts einer solchen bestimmten Annahme, wäre es sehr wünschenswerth, wenn Wislicenus die Gründe angeben würde, warum er als unwahrscheinlich bezeichnet, dass „die Summe der Affinitäten $CH_3 : Cl + CO.OH : H$ grösser sei als diejenige

---

„denselben Werth“ hat. Wislicenus bleibt nun die Erklärung schuldig, warum die Affinität von Brom zu Methyl ausreicht bei der Zersetzung von Mesadibromweinsäure, um Platzwechsel zwischen Methyl und COONa, wenn letzte Gruppe „in correspondirender Lage“ mit Brom ist, zu veranlassen, während man bei der Dichlorbuttersäure nur Carboxyl in COONa überzuführen hat, um nicht allein Methyl von Halogen zu entfernen, sondern Halogen mit COONa „in correspondirende Lage“ zu bringen.

[1]) Ann. Chem. 248, 346.

[2]) Die betreffende Stelle ist die folgende: „behauptet nun Michael, dass die zweite die bevorzugtere sein müsse, »da Methyl positiver ist als Wasserstoff.« Ein auch hier angebrachtes Literatur-Citat soll wiederum den Schein erwecken, als hätte ich für diesen, oder wenigstens für einen analogen Fall mich solcher Argumente bedient.“

von $CH_3:CO.OH + H:Cl$.“[1]) Ist dies etwa der Fall, weil dem Carboxyl eine grössere Affinität zu Methyl zukommen solle als Chlor? oder hat hier Wislicenus die räumliche Annäherung im Auge? Erst nachdem Wislicenus seine Ansichten bestimmter auseinandergelegt haben wird, ist eine weitere Kritik möglich.

Ueberraschend ist aber, am Ende der Betrachtungen über die Trichlorbuttersäure zu finden, dass Wislicenus die Entchlorung derselben für einen „so heftig und unter so beträchtlicher Wärmeentwicklung“[2]) verlaufenden Vorgang hält, um in der Discussion über räumliche Atomlagerungen verwerthet zu werden, da Wislicenus und Langbein kurz vorher, bei der Reduction des Tribrompropans in der nämlichen Arbeit, schreiben: „Bei der eintretenden heftigen Reaction“[3]) und nun die Resultate dieser „heftigen Reaction“ als eine Bestätigung der Wislicenus'schen Ansichten über räumliche Atomlagerungen verwerthen.

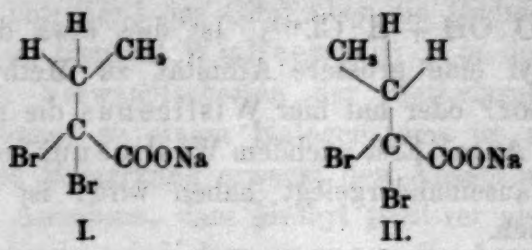
Wislicenus[4]) protestirt ferner gegen die von mir als meist begünstigt angenommene Configuration der α-Dibrombuttersäure.[5]) Es soll sich hier, wie bei der Trichlorbuttersäure darum handeln, ob Methyl in „correspondirender Lage“ mit Halogen oder mit Carboxyl steht; indessen ist der eigentliche Sachverhalt ganz anders, da die α-Bromkrotonsäure wenigstens zum grössten Theil nicht aus der freien Säure, sondern aus dem Natriumsalz entsteht. Die möglichen Configurationen dieses Salzes sind die folgenden:

---

[1]) Ann. Chem. 248, 346.

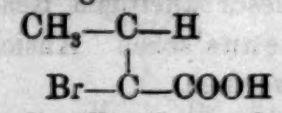
[2]) Das. 248, 346. [3]) Das. 248, 325. [4]) Das. 248, 351.

[5]) Betreffend der meist begünstigten Configuration findet sich in meiner Kritik (Fussnote S. 10) folgende Bemerkung: „Wenn man hierüber in Zweifel ist, so braucht man nur S. 62 u. 66 der Wislicenus'schen Abhandlung nachzuschlagen, um herauszufinden, dass die starke Verwandtschaft von Methyl zu Brom sogar Platzwechsel veranlassen kann.“ Beim Schreiben dieser Zeilen habe ich einen Schreibfehler begangen, welchen Wislicenus als „positiv falsch“ bezeichnet. Auf S. 62 ist allerdings nicht die Rede von Platzwechsel, sondern Wislicenus bespricht die Zersetzbarkeit des $\alpha\beta$-dibrombuttersauren Natriums, und giebt an, dass „wegen der stark positiven (sic!!) Natur der Methylgruppe und Wirkung auf das α-ständige Bromatom“ eine Concurrenz stattfindet zwischen Methyl und COONa.



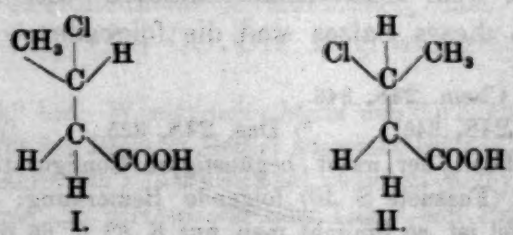
I. II.

Da man nun weiss, welche Verwandtschaft Brom zu dem „stark positiven Methyl“ hat und da ferner in I räumlich das Metall dem „positiven Methyl“ „in ganz besonderer Nähe“ sein müsste, so nehme ich nicht Anstand zu behaupten, dass, nach den bisherigen Aeusserungen des Hrn. Wislicenus zu urtheilen, die Configuration II die begünstigste sei. Ich meine daher, dass der daraus entstehenden, bei 106° schmelzenden Bromkrotonsäure die Configuration



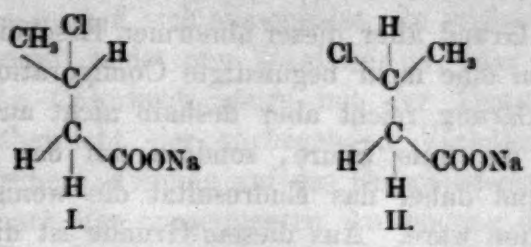
zukommen muss und dieselbe demnach nach der Wislicenus'schen Hypothese identisch mit der bei 92° schmelzenden Allo-α-Bromkrotonsäure sein sollte.

Es ist von Interesse, noch ein Beispiel anzuführen über die Verwandtschaft von Methyl zu einer negativen Gruppe. Auf S. 340 bespricht Wislicenus die Ueberführung von Allokrotonsäure in Krotonsäure vermittelst Salzsäure, und behauptet, dass von den Configurationen:



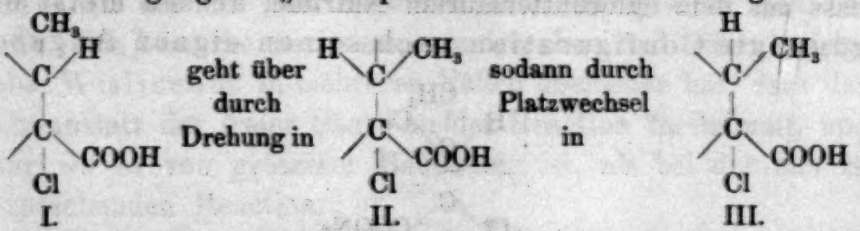
I. II.

die mit I bezeichnete „in Folge der grösseren Affinitäten zwischen dem negativen Carboxyl und positiven Methyl“ in II, als die meist bevorzugte Configuration, übergeht. Es ist diese Meinung Wislicenus' besonders von Wichtigkeit, da man aus den Salzen der β-Halogenbuttersäuren durch Behandeln mit Basen die feste Krotonsäure erhalten kann. Die Configurationen des Natriumsalzes sind:



Die Gründe, welche Wislicenus für die meist bevorzugte Configuration der freien Säure hervorhebt und der Umstand, dass in II das „stark positive Methyl" dem Natrium „in ganz besonderer Nähe" sein müsste, scheinen mir zu zeigen, dass die mit I bezeichnete Configuration des Salzes die meist bevorzugte sein solle, und es sollte daher bei dieser Reaction die Allokroton- und nicht, wie in der That geschieht, die Krotonsäure sich bilden.

Ich möchte an dieser Stelle die Wislicenus'sche Annahme[1]) zur Erklärung der Bildung von α-Chlorkrotonsäure bei der Zersetzung von $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure kurz besprechen. Nach Wislicenus findet im Moment der Salzsäureabspaltung eine Drehung statt, darauf erfolgt ein Platzwechsel und nun eine Vereinigung der „correspondirenden freien Werthigkeiten":



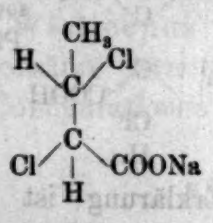
Eine derartige Erklärung ist unter allen Umständen schwierig zu begreifen, insbesondere da sie schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden muss. Befremdend erscheint es, dass I sich überhaupt drehen soll, da die „correspondirenden freien Werthigkeiten" solches Streben zeigen, sich zu sättigen und umsomehr in eine Configuration, wie II darstellt, überzugehen. Wislicenus erwähnt nicht einen Grund, welcher einen derartigen Umtausch noch einigermassen begreifen liesse. Nach Wislicenus ist „die Summe der Affinitäten von $CH_3:Cl + CO.OH:H$" geringer als diejenige von

„$CH_3:CO.OH + H:Cl$",

[1]) Ann. Chem. 248, 296.

daher der Grund aller dieser abnormen Erscheinungen in dem Streben, in eine mehr begünstigte Configuration überzugehen. Diese Erklärung reicht aber deshalb nicht aus, weil es sich nicht um die freie Säure, sondern um das Salz derselben handelt, und daher das Endresultat die weniger begünstigte Configuration wäre. Aus diesem Grunde ist die Drehung von I zu II wiederum höchst befremdend, weil dabei Methyl von Chlor entfernt wird, um mit COONa in „correspondirende Lage zu treten." Wislicenus bemerkt, scheinbar um die Verständlichkeit seiner Annahmen zu erleichtern: „Dass solche Umlagerungen ganz besonders leicht in den Momenten werden stattfinden können, in welchen bei Abspaltung einzelner Bestandtheile der Moleküle durch von aussen her stattfindende Affinitätswirkungen gewisse Werthigkeiten der Kohlenstoffatome frei werden, bedarf keiner besonderen Beweisführung."[1]) Ich meine aber, dass eine solche Beweisführung sehr erwünscht wäre, und fordere Hrn. Wislicenus auf, im Interesse der Wissenschaft sich bestimmter hierüber auszusprechen.

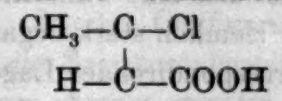
Warum macht nun Wislicenus alle diese weit hergeholten Annahmen? Um die wahrscheinliche Annahme zu umgehen, dass aus dem chlorbuttersaurem Natrium, dessen meist begünstigte Configuration nach seinen eignen Angaben



ist, bei der Behandlung mit Natronlauge nicht Salzsäure sich abspalten solle, denn sonst wäre die α-Chlorkrotonsäure eigentlich eine β-Chlorkrotonsäure. Allerdings tritt aus Halogensäuren der β-Wasserstoff schwieriger aus, als der α-Wasserstoff, aber bei manchen mehrfach halogenirten Säuren findet eine solche Reaction mit grosser Leichtigkeit statt. So giebt z. B. $CH_3-CHBr-CBr_2-COOH$, mit alkoholischem Kali behandelt, schon in der Kälte $CH_3-CHBr-CBr-COOH$. Die Erfahrung hat weiter gezeigt, dass, je höher die Temperatur, desto leichter der Halogenwasserstoff abgespalten wird in

[1]) Ann. Chem. 248, 297.

Fällen, wo β-Wasserstoff sich ausscheidet. In schönster Uebereinstimmung hiermit findet nun Wislicenus, dass die Menge der gebildeten α-Chlorkrotonsäure mit der Temperatur zunimmt. In Anbetracht der vorliegenden Verhältnisse muss ich nun meine frühere Meinung auf das Entschiedenste aufrecht erhalten, dass nach der consequenten Anwendung der Wislicenus'schen Hypothese entweder der bei 97° schmelzenden α-Chlorkrotonsäure die Configuration

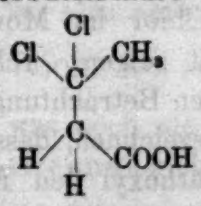


zukommen sollte, oder dass nach der Wislicenus'schen Hypothese die β-Chlorallokrotonsäure als Nebenprodukt sich hätte bilden sollen.

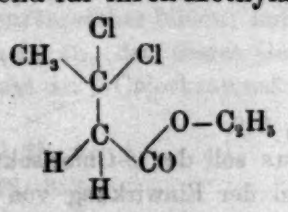
Auf S. 347 findet sich folgende Stelle: „Ganz erstaunlich, und ein schlagendes Beispiel dafür, wie wenig A. Michael in den Geist meiner Hypothese eingedrungen ist, oder wie leichtfertig er mit den Thatsachen umgeht, ist sein vierter Einwand gegen mich."

Der einzige Grund dieser Bemerkungen ist, weil ich die freie Acetessigsäure in Betracht zog, während die Reaction zum Theil auf ein Salz derselben, den Aethyläther sich bezieht. Ich bemerke nur, dass, wie ich oben und früher gezeigt habe, Wislicenus in mehreren Fällen übersehen hat, dass das Salz anstatt der freien Säure an der Reaction theilnimmt, und zwar wo es von grösserer Bedeutung ist, als bei der nun zu besprechenden Reaction.

Wislicenus erklärt nun, dass die meist bevorzugte Configuration der β-β-Dichlorbuttersäure durch



dargestellt wird, während für ihren Aethyläther die Configuration



denselben Werth hat, wegen „der grossen Affinität und der räumlichen Annäherung des Aethyls an die mit dem β-Kohlenstoffatome der Säure verbundenen Atome.“[1]) Es werden zuerst die Affinitäten in Betracht gezogen. Wenn Wislicenus bei den möglichen Configurationen jenes Aethers nur die Verwandtschaft von Aethyl im Carbäthoxyl in Betracht zieht, so ist dies eine willkürliche Annahme, da Carbäthoxyl bekanntlich ziemlich stark negativ ist, und es als Gruppe mit Chlor in „correspondirender Lage“ steht. Ferner, wenn nach Wislicenus es unwahrscheinlich ist, dass die „Summe der Affinitäten $CH_3 : Cl + COOH : H$ grösser sei als $CH_3 : COOH + H : Cl$“, so ist wohl anzunehmen, dass die Summe der Affinitäten $H : Cl + CH_3 : COOC_2H_5$ grösser ist als $CH_3 : H + Cl : COOC_2H_5$, insbesondere da in der ersten positive und negative Radicale in „correspondirender Lage“ zu einander stehen, während in der letzteren ein positives mit einem positiven und ein negatives mit einem negativen Radical in derselben Beziehung stehen. Uebrigens übersieht Wislicenus den Einfluss von Sauerstoff auf die Natur des Aethyls im Carbäthoxyl, wenn er dem Chlor eine sehr grosse Affinität zu diesem Aethyl zuschreibt. Wie die Verwandtschaft von Chlor zu Aethyl durch sauerstoffhaltige Radicale vermindert wird, ergiebt sich z. B. beim Vergleich des Verhaltens von Aethylchlorid und von Monochloräthylacetat gegen Wasser, indem bekanntlich letztere Verbindung schon beim Zusammenbringen mit demselben bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt wird. In Betreff nun der räumlichen Annäherung des Aethyls glaube ich, dass Wislicenus derselben eine zu grosse Wichtigkeit zuschreibt, denn sonst sollte das Chlor im Monochloräthylacetat keine solche Reactionsfähigkeit zeigen. Ich muss daher, trotz der „vorsichtigen und richtigen Betrachtung“ von Wislicenus als sehr unwahrscheinlich bezeichnen, dass die Affinität von Chlor zu dem negativen Carbäthoxyl den Einfluss von dem „stark positiven Methyl“ und Wasserstoff in „correspondirender Lage“ aufheben sollte.[2])

---

[1]) Ann. Chem. 248, 348.

[2]) Nach Wislicenus soll der β-Chlorisokrotonsäureäthyläther den Hauptbestandtheil der bei der Einwirkung von PCl_5 auf Acetessigäther

Ueber die Bildung von Tetrolsäure aus β-Chlorkrotonsäuren hat Wislicenus meine Bemerkungen missverstanden und mir eine Auffassung dieser Reaction zugeschrieben, welche mir ganz fremd ist. Die betreffende Stelle lautet: „Erhitzt man die beiden β-Chlorkrotonsäuren mit Alkalien, so geht die β-Chlorkrotonsäure leichter in Tetrolsäure über, als die Chlorallokrotonsäure. Nach Wislicenus wird diese Thatsache durch seine Hypothese erklärt, da die Configuration der ersten Säure eine günstigere für die Salzsäureabspaltung ist. Es ist dies nicht abzuweisen, aber, warum zersetzt sich die β-Chlorallokrotonsäure schon bei 30°—40° höher quantitativ in die Tetrolsäure? Beim Zusammentreffen der Säure mit Alkalien muss sich zuerst das Salz bilden, und nach Wislicenus zeigt das Chlor eine solche Verwandtschaft zu Natrium, dass dadurch die möglichste räumliche Annäherung dieser Atome bewirkt wird. Es scheint mir sehr überraschend, dass eine Temperaturzunahme von nur wenigen Graden nicht allein diese möglichste räumliche Annäherung aufhebt, obwohl offenbar die Verwandtschaft des Chlors zum Natrium bei höherer Temperatur zunehmen sollte, sondern noch dazu einen Platzwechsel von Chlor und Methyl bewirkt; denn ohne eine solche Annahme ist die Bildung von Tetrolsäure aus der β-Chlorallokrotonsäure nach den Ansichten von van't Hoff-Wislicenus geradezu unmöglich.“[1]) Unbegreiflich ist es mir, wie Wislicenus der oben angeführten Betrachtung folgende Deutung geben konnte[2]): „Nach Michael's Meinung muss ich mir den Vorgang nämlich so denken, dass das Chloratom der β-Chlorkrotonsäuren mit demjenigen Metallatom, welches in dem Salze vorhanden ist, also nach dem Schema:

$$CH_3-CCl=CH-COOK = KCl + CH_3-C\equiv C-COOH$$

austrete und zunächst, was noch nie beobachtet wurde, freie Tetrolsäure bilde.“ Wislicenus giebt nun folgende Erklärung:

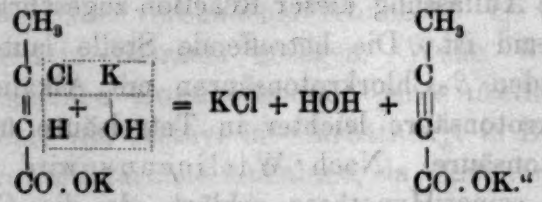
---

entstehenden Chlorkrotonsäureäther bilden; indessen, wenn ich mich recht erinnere, giebt Kahlbaum an, der dieses Gemisch für die Tetrolsäuredarstellung empfiehlt, dass der β-Chlorkrotonsäureäther den Hauptbestandtheil ausmacht.

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 9.

[2]) Ann. Chem. 248, 350.

„Nun bin ich von jeher überzeugt gewesen, dass der Verlauf folgender Gleichung entspricht:



Wislicenus mag von jeher überzeugt gewesen sein, dass dies der Vorgang bei der Salzsäureabspaltung sei, aber trotzdem kennt er so wenig wie irgend ein anderer Chemiker den wirklichen Verlauf dieser Reaction. Wäre die Wislicenus'sche Ueberzeugung richtig, so sollte bei der Einwirkung von Wasser und Alkalien auf Halogenderivate höchstens eine Verschiedenheit in der Leichtigkeit der Entstehung der nämlichen Produkte. zu Gunsten von Alkalien, zu finden sein; dass dies nicht der Fall ist, bedarf wohl nicht weiter erörtert zu werden. Wenn ich nur von einer Salzsäureabspaltung schrieb, so geschah es, weil mir wohl bewusst war, dass über den eigentlichen inneren Verlauf der Reaction zur Zeit nichts bekannt ist.

Vor Kurzem haben H. Pendleton und ich[1]) ein ganz kurzes Resumé einer Arbeit über alloisomerische Verhältnisse in der Krotonsäurereihe veröffentlicht, worin wir die bemerkenswerthe Beobachtung mittheilten, dass die Allo-α-Bromkrotonsäure bei der Reduction nicht die Allokroton-, sondern die feste Krotonsäure liefert. Bei der Behandlung von Allo-α-Chlorkrotonsäure auf ähnliche Weise bemerkten wir, dass stets neben fester Krotonsäure mehr oder weniger einer sauren Flüssigkeit entstand, die ich weiter zu untersuchen beabsichtigte, was ich aber, wegen längerer Abwesenheit, bisher nicht ausführen konnte. Es wurden daher diese unvollständigen Versuche in dem Resumé nicht erwähnt, aber in der Kritik der Wislicenus'schen Hypothese habe ich hervorgehoben, dass auch die feste Krotonsäure bei der Reduction der Allo-α-Chlorkrotonsäure gebildet wird; auf die daneben entstehende Flüssigkeit wurde nicht verwiesen, da sie noch nicht untersucht worden war. Wislicenus hat die Re-

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 1.

duction von Allo-α-Chlorkrotonsäure ausgeführt und behauptet, es entstehe dabei allein die Allokrotonsäure. Wislicenus destillirt das Reductionsprodukt und erhält dabei viel Allokrotonsäure neben Krotonsäure, und macht nun die Annahme, dass diese letztere sich bei der Destillation gebildet habe.[1])

Wie weist nun Wislicenus nach, dass das ursprüngliche Reductionsprodukt nicht vor der Destillation feste Krotonsäure enthielt? Ueber die Bedingungen unserer Reductionsversuche ist zur Zeit nichts veröffentlicht worden, und Wislicenus betont nachdrücklich, dass dies in Bezug auf das Endresultat bei der analogen Allobromkrotonsäure von Bedeutung ist. In Anbetracht der vorliegenden Verhältnisse überlasse ich es gern dem Urtheil des Lesers, ob solche Bemerkungen, wie die folgenden, gerechtfertigt sind: „Hätte nur Michael anstatt einfach anzunehmen, die α-Chlorisokrotonsäure werde durch Natriumamalgam ebenfalls in feste Krotonsäure übergeführt, den Versuch wirklich ausgeführt, er würde obigen Satz nicht geschrieben haben.“[2])

Wislicenus hat auch die Reduction der Allo-α-Bromkrotonsäure wiederholt, und dabei bemerkt, dass, wenn man in saurer Lösung reducirt, auch etwas Allokrotonsäure neben der Krotonsäure entsteht. Bei den Versuchen von Pendleton und mir entstand allein die feste Krotonsäure, und die ferneren Beobachtungen von Wislicenus sind ebenso wenig wie die unsrigen in Uebereinstimmung mit der van't Hoff'schen Hypothese zu bringen.

In Betreff der Umwandlung von Allo-α-Halogenkrotonsäuren bemerkt Wislicenus[3]), „Auf S. 12 bis 14 endlich weist Michael darauf hin, dass zwar die Umwandlung der α-Halogen-Iso- oder „Allo“-Krotonsäuren beim Erhitzen im Allgemeinen meiner Hypothese entspreche.“ Ich habe niemals ein derartiges Geständniss gemacht, sondern auf den citirten Seiten wird nur bemerkt, dass dem Verständniss dieser Uebergänge nicht die Schwierigkeit entgegensteht wie bei der Ueberführung der β-Chlorkrotonsäure, und auf S. 12 ist der Uebergang als befremdend beschrieben. Ich meine, dass der quantitative Uebergang von den Allo-α-Halogenkrotonsäuren beim

[1]) Ann. Chem. 248, 290. [2]) Das. 248, 352. [3]) Das. 248, 353.

Erhitzen in die α-Halogensäuren direct im Widerspruch mit der Wislicenus'schen Hypothese steht, von welchem Gesichtspunkte man ihn auch betrachtet.[1])

Endlich bemerkt Wislicenus[2]): „In ähnlicher Weise, wie die aus dem Verhalten der Krotonsäurederivate entnommenen Einwendungen, lassen sich auch die übrigen Ausführungen der Michael'schen Kritik als hinfällig, entweder auf missverstandener Anwendung der von mir entwickelten Gesichtspunkte, oder auch unrichtiger Interpretation der Thatsachen beruhend, abweissen." Trotz dieser Versicherung findet sich sogar auf der nämlichen Seite das Bekenntniss, dass die vom Boden seiner Hypothese entwickelten Isomerieverhältnisse der Zimmtsäurereihe nun unwahrscheinlich seien. Da seit der Veröffentlichung meiner Kritik keine neuen Thatsachen hierüber zu Tage gekommen sind, so darf man wohl dieses Zugeständniss von Wislicenus meinen „Einwendungen" zuschreiben. Es scheint fast, als ob der Ausdruck Wislicenus' „die übrigen Ausführungen" nicht ohne Weiteres anzunehmen sei. Weiter bemerkt Wislicenus[3]): „Ihre Naturgeschichte wird sich wahr-

[1]) Da Wislicenus nun auch über die Einwirkung der Wärme auf alloisomerischen Verbindungen (siehe Michael und Pendleton, dies. Journ. [2] **33**, 5) zu arbeiten angefangen hat, so möchte ich hier kurz über einige Versuche, die ich schon vor einem Jahre angestellt habe, berichten. Ich ging von dem Gedanken aus, dass alloisomerische Körper durch Erhitzen innerhalb gewisser Temperaturgrenzen sich gegenseitig in einander überführen lassen. Trotz mehrfacher Abänderung der Versuche gelang es mir nicht, die α-Brom- oder Chlorkrotonsäuren in die entsprechenden Allosäuren zurückzuführen, ebenso wenig gelang es, die β-Chlorallokrotonsäure in die β-Chlorkrotonsäure zu verwandeln. Es muss aber bemerkt werden, dass ich bei diesen unvollständig gebliebenen Versuchen mich lediglich auf Schmelzpunktsbestimmungen beschränkt habe, daher vielleicht kleine Mengen der veränderten Säure mir entgingen. Von grösserem Interesse aber ist das Verhalten von fester Krotonsäure in zugeschmolzenen Röhren, einer Temperatur von 240°—260° ausgesetzt. Die Röhren öffnen sich unter Druck und man kann eine, beim gewöhnlichen Druck sich zersetzende, im luftleeren Raum gegen 160° siedende Säure herausfractioniren, die bei der Analyse annähernd den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Krotonsäure zeigt (C = 56,25, H = 6,41, Krotonsäure: C = 55,81, H = 6,97). Da aber die Verbindung beim Destilliren selbst im luftleeren Raume sich etwas zersetzt, so bedarf sie einer weiteren Reinigung. Ich möchte die Untersuchung dieses Körpers mir vorbehalten.

[2]) Ann. Chem. **248**, 354. [3]) Das. S. 354.

scheinlich ganz eng an diejenige der Krotonsäure anschliessen.“ Wislicenus ist nun endlich zu derselben Erkenntniss gelangt, zu der ich schon vor mehr als zwei Jahren gelangt war. Ich habe zur Zeit in meiner Mittheilung über Alloisomerie in der Zimmtsäurereihe nachdrücklich betont, dass in der Krotonsäurereihe die nämlichen Isomerieverhältnisse stattfinden werden, und habe in späteren Arbeiten den Beweis dafür beigebracht.

Noch einige Worte über „die Geheimnisse der Allo-Isomerie.“ Als ich meinen Aufsatz über Isomerie in der Fettreihe veröffentlichte, waren, wenigstens nach der Literatur und nach Büchern zu urtheilen, die Isomerieverhältnisse der Zimmt- und Krotonsäurereihen gänzlich verkannt. Van't Hoff hat zwar in seiner bekannten Broschüre auf die richtigen Verhältnisse zum Theil hingewiesen, gab aber keinen experimentalen Beitrag zur Frage, und leider liessen sich die Deutungen der schon bekannten Thatsachen derartig drehen, dass sie sich durch Structurformeln ausdrücken liessen, allerdings hat man dabei Annahmen gemacht, die man jetzt als sehr gezwungen erkennt. Die Thatsachen, die von mir und meinen Mitarbeitern aufgefunden worden, konnten glücklicher Weise nicht verdreht werden, und durch sie sind zum ersten Male die Isomerieverhältnisse dieser wichtigen Körperclassen auf einen wissenschaftlichen Boden gebracht worden. Wenn nun Hr. Wislicenus Versuche mit Chlor anstellen wollte, die ich schon mit Brom gemacht und richtig interpretirt habe, so hat dies für mich keine grosse Bedeutung, obwohl es nicht gebräuchlich ist; wichtiger aber ist, dass Wislicenus nicht anerkennen will[1]), dass die richtige Deutung solcher Versuche schon vor dem Erscheinen seiner Hypothese erkannt war. Der Ausdruck Alloisomerie wurde hauptsächlich aus drei Gründen vorgeschlagen; erstens weil dadurch die Natur der Isomerie gekennt-zeichnet wird und sogleich mit dem Namen gewisse charakteristische Eigenschaften verbunden werden, zweitens, weil dem

[1]) Trotz der Versicherung Wislicenus', dass er mir gern die Priorität für meine Entdeckungen lassen wolle, heisst es in derselben Arbeit (dass. S. 319) in Betreff der Constitution der Allo-α-Bromkrotonsäure: „von welcher Wislicenus bereits die eine als Bromisokrotonsäure angesprochen hat.“

üblichen Ausdruck „Iso“ mehrere chemische Bedeutungen zukommen, die leider schon eine grosse Confusion in der chemischen Nomenclatur veranlassten, und zuletzt, um die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese für die organische Chemie überaus wichtige Erscheinung zu lenken. Hr. Wislicenus hat ganz Recht, die Erscheinung, die ich Alloisomerie genannt habe, birgt noch viele Geheimnisse, und eins von diesen war die Reduction von Allo-α-Krotonsäure zur Krotonsäure. Es wird die Zukunft entscheiden, welcher von uns den wissenschaftlichen Weg zur Erkennung derselben eingeschlagen hat.

Die übrigen persönlichen Bemerkungen in der Wislicenus'schen Antikritik bedürfen keiner Erwiderung, da sie lediglich Vermuthungen des Hrn. Wislicenus sind.

Cairo, im Mai 1889.

Fluorverbindungen des Vanadiums und seiner nächsten Analoga;

von

Emil Petersen.

I.

Nachdem Roscoe[1]) die wahre Constitution der Vanadiumverbindungen dargelegt hatte, sind die Vanadate mehrmals Gegenstand der Untersuchung gewesen. Doch ist ausser den bekannten Isomorphien, die zu dieser Entdeckung führten, nur in ganz einzelnen Fällen Isomorphismus zwischen Vanadaten und Phosphaten aufgefunden worden.[2]) Es bleibt immerhin ein bedeutender Unterschied zwischen den Orthophosphaten und den unbeständigen Orthovanadaten, von welchen noch keine sauren Salze dargestellt worden sind. Und was die niedrigen Oxydationsstufen betrifft, so bestehen noch gar keine Analogien mit der Phosphor-Arsengruppe.

---

[1]) Ann. Chem. Suppl. 6, 7 u. 8.

[2]) Ditte, Compt. rend. 96, 575, 846, 1226; Baker, Chem. Soc. 47, 353; Hall, das. 51, 94.

In seiner bekannten Abhandlung über das periodische System[1]) stellt Mendelejeff, gestützt auf die Stellung des Vanadiums im System, die Behauptung auf, dass „die wahren Atomanaloga von V einerseits Ti und Cr, andererseits Nb und Ta sind, mit welchen dasselbe auch mehr Aehnlichkeit als mit dem P besitzt, wie Cr dem Mo und W näher steht, als dem S.“ Die nähere Analogie zwischen Vanadin und Niob-Tantal lässt sich vielleicht aus der Analogie des Chroms mit Molybdän und Wolfram schliessen; doch stehen wiederum in der achten Gruppe die Stoffe der vierten Reihe ziemlich fern von denen der sechsten und zehnten. Die Aehnlichkeit des Vanadins mit Chrom und Titan lässt sich schwerlich aus dem System folgern. Ist ja doch die „Atomanalogie“ Mendelejeff's keine directe Analogie, sondern nur eine relative, auf dem Verhältniss zu anderen Stoffen ruhende. Zwar zeigen sich am Ende der paaren Reihen viele Uebereinstimmungen zwischen den auf einander folgenden Stoffen; doch geht diese nimmer bis zur VI—V. Reihe zurück.

In der That sind auch bis jetzt keine derartigen Analogien bekannt. Es wäre aber wohl möglich, dass solche Verbindungsclassen des Vanadins, die bis jetzt nur wenig Gegenstand der Untersuchung gewesen sind, namentlich die niedrigen Oxydationsstufen, andere Analogien als die bekannten darbieten könnten. Um dieses zu versuchen, habe ich die Fluorverbindungen der drei höchsten Oxyde des Vanadins, sowie auch einzelner mit diesen analogen Oxyde, zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Da die analytischen Methoden zur Ermittlung der Zusammensetzung von den meisten dieser Verbindungen ziemlich einheitliche sind, so schicke ich einen Bericht über diese voraus.

Analytische Methoden.

Die Vanadinmenge wurde nach vorhergegangener Reduction mit Schwefeldioxyd durch Titriren in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat bestimmt. Der Verlust an Sauerstoff wurde bei der Reduction mit SO_2 zu 8,94% (nach Roscoe) gerechnet (berechnet für VO_2 8,75%). Man titrirt

[1]) Ann. Chem. Suppl. 8, 168.

am besten in einer ca. 80° warmen Lösung, die nicht über 0,5 Grm. Vanadin im Liter enthalten darf. Häufig wurde das Vanadin auch zugleich durch Wägung als Pentoxyd bestimmt (siehe unten).

Die Oxydationsstufe, welche der Verbindung entspricht, wurde bestimmt, indem zuerst, zuweilen eine ungewogene Menge des noch feuchten Salzes, in einem Kohlensäurestrom titrirt, dann wieder mit Schwefeldioxyd reducirt und mit Permanganat bestimmt wurde. Aus dem Verhältniss der Vanadinmenge zu der zuerst absorbirten Sauerstoffmenge lässt sich dann die Oxydationsstufe berechnen.

Die Alkalimenge wurde als Sulfat bestimmt; es wurde das Salz mit Salpetersäure wiederholt zur Trockne abgedampft und vorsichtig bis zum Glühen erhitzt. Nach Wägung des entstandenen Alkalivanadates wurde dieses in Wasser aufgelöst, die Lösung mit neutralem Bleiacetat gefällt, und in dem Filtrate, welches kein Vanadin mehr enthält[1]), die Alkalien, nach Ausscheidung des Bleies, wie gewöhnlich bestimmt.

Das ausgeschiedene Bleivanadat wurde in Salpetersäure gelöst, das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rest giebt beim Glühen alles Vanadin als reine Vanadinsäure.

Die Fluormenge wurde durch den von Oettel[2]) angegebene „Fluorometer“ volumetrisch als Fluorsilicium bestimmt. Dieser empfehlenswerthe Apparat giebt mit Einhaltung der von Oettel mitgetheilten Vorsichtsmasregeln sehr genaue Resultate. Nur habe ich vorgezogen, die Verbindungen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt werden, nicht, wie Oettel angiebt, in einem kleinen Glasrohr einzuschliessen, sondern frei auf dem Boden der Entwicklungsflasche (mit ein wenig Kieselsäure gemischt) zu legen und dann mit der nöthigen Kieselsäuremenge zu bedecken. Man hat immer Zeit genug, nach Eingiessen der Schwefelsäure, ehe diese die Kieselsäureschicht durchdringt, den Apparat zu schliessen, und die Bestimmung anzufangen.

[1]) Nur wenn das Verhältniss von Alkalimolekülen zu Säuremolekülen kleiner als 2 ist, löst sich beim Waschen ein wenig Bleivanadat, und die Bestimmung lässt sich nicht durchführen.

[2]) Z. anal. Chem. 25, 4.

Als Correction für die Absorption der Schwefelsäure von Fluorsilicium brauchte ich 1,7 Ccm. statt 1,4 Ccm., wie Oettel angiebt, indem er nicht Rücksicht darauf genommen hat, die Druckveränderung vermöge der Schwefelsäureschicht im Messrohr, die auch bei unverändertem Barometerstand beim Ablesen vor und nach dem Versuche hervortritt, in Rechnung zu bringen, was mit der von ihm benutzten Schwefelsäureschicht (ca. 5,4 Mm. Quecksilberdruck) 0,3—0,4 Ccm. beträgt.

Ich gebe einige Daten von Versuchsanalysen, die ich mit reinem Fluornatrium ausgeführt habe.

1. 0,3350 Grm. gaben 46,0 Ccm. SiF_4, indem die Temperatur vor dem Versuche = T_1 = Temp. nach dem Versuche = T_2 = 17,5°; Barometerstand vor dem Versuche = B_1 = 753,0 Mm., nach dem Versuche = 752,4 Mm.; Druck der Schwefelsäureschicht = 5,6 Mm. (Quecksilber). Demnach ist Volumen SiF_4 bei ursprünglichem Druck und ursprünglicher Temperatur 45,21 Ccm.; reducirtes und corrigirtes Volumen 43,79 Ccm., was 44,92% Fluor entspricht.

2. 0,3322 Grm. gaben 44,0 Ccm. SiF_4 (T_1 = 18,5°; T_2 = 16,0°; B_1 = 766,2 Mm.; B_2 = 767,1 Mm.; S = 5,4 Mm.)

3. 0,3390 Grm. gaben 44,8 Ccm. SiF_4 ($T_1 = T_2$ = 13,5°; B_1 = 776,7 Mm.; B_2 = 777,2 Mm.; S = 5,8 Mm.)

Rechnung:	Gefunden:			Mittel:
	1.	2.	3.	
45,24	44,92	45,04	45,30	45,09%.

Vanadinsesquioxyd und Fluorwasserstoffsäure.

Das Vanadinsesquioxyd wurde nach der Methode von Berzelius durch Reduction von reiner Vanadinsäure[1]) mittelst Wasserstoff dargestellt. Es wurde die Absorption von Sauerstoff mittelst Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure und zugleich durch Glühen im Sauerstoffstrome geprüft.

1. 0,150 Grm. forderten 40,0 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,000800 Grm. Sauerstoff).

2. 0,222 Grm. forderten 58,8 Ccm.

3. 0,478 Grm. gaben 0,580 Grm. V_2O_5.

	Rechnung:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
Abs. Sauerstoff	21,25	21,33	21,19	21,34%.

[1]) Ueber eine Darstellungsmethode reiner Vanadinsäure aus dem Rohmateriale soll später berichtet werden.

Das Sesquioxyd löst sich, wie von Roscoe und Schafarik[1]) angegeben, nicht in Schwefelsäure oder Salpetersäure, spärlich in Salzsäure zu einer grünen Flüssigkeit. Schafarik giebt an, dass diese, mit Ammoniak übersättigt, dunkel schwarzgraue Flocken absetzt. Wahrscheinlich hat hier eine Oxydation stattgefunden, da das Sesquioxydhydrat (siehe unten) hell graugrün ist, aber durch Sauerstoffaufnahme bald dunkler wird.

Das Vanadinsesquioxyd löst sich leicht in Fluorwasserstoffsäure zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, mit recht deutlicher Wärmeentwicklung. Das Auflösen wird durch Digeriren auf dem Wasserbade sehr beschleunigt. Diese Lösung diente zum Ausgangspunkte für die Darstellung der folgenden Verbindungen.

Vanadinsesquifluorid: V_2F_6, $6H_2O$.

Die genannte Lösung giebt beim Verdampfen auf dem Wasserbade in der Wärme nur einen sehr geringen festen Rest. Nach dem Erkalten setzt sich auf dem Boden der Schale eine Kruste von Krystallen ab. Die Form ist ein Rhomboëder, dessen Kantenwinkel sich dem rechten nähert; bei langsamem Erkalten kann die Kantenlänge 2—3 Mm. erreichen. Die Krystalle sind im Wasser, in heissem ausserordentlich leicht, löslich; die Lösung reagirt sauer. Sie können aus fluorwasserstoffhaltigem Wasser umkrystallisirt werden; beim Erwärmen mit reinem Wasser scheidet sich leicht ein graugrüner Niederschlag, wahrscheinlich ein basisches Salz, ab. In starkem Weingeist sind sie unlöslich und werden dadurch aus ihrer wässrigen Lösung gefällt. Sie verwittern an der Luft sehr schnell und verlieren Wasser.

Bei 100° verlor das Salz ca. 1 Mol. Wasser, bei 130° alles, absorbirte aber zugleich Sauerstoff. Beim Glühen hinterlässt es Vanadinsäure (mit wenig niederen Oxyden gemengt), aber so wenig, dass wahrscheinlich ein Theil des Vanadins, mit Fluor verbunden, sich verflüchtigt hat.

1. 0,318 Grm. forderten 39,6 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,000800 Grm. Sauerstoff) und wieder nach Reduction mit SO_2 20,2 Ccm.

0,368 Grm. gaben 38,6 Ccm. SiF_4 ($T_1 = T_2 = 17{,}7°$; $B_1 = 776{,}5$ Mm.; $B_2 = 775{,}0$ Mm.; $S = 5{,}9$ Mm.)

[1]) Wien. Akad. 47, 246.

0,720 Grm. gaben bei directer Wasserbestimmung 0,232 Grm. Wasser. Das Präparat war aber schon ein wenig verwittert.

2. 0,642 Grm. (grosse Krystalle, gleich nach der Herausnahme aus der Mutterlauge zwischen Fliesspapier gepresst und zur Bestimmung verwendet) forderten 78,7 Ccm. Permanganat und wieder nach Reduction mit SO_2 40,2 Ccm.

		Rechnung:	Gefunden:	
			1.	2.
V_2	102,6	31,61	31,94	31,48 %
F_6	114,0	35,15	35,41	—
$6H_2O$	108,0	33,24	32,22	—
	324,6	100,00	99,57	—
Sauerstoffabsorption		9,86	9,96	9,81 %

Die wässrige Lösung reducirt Silbersalze zu Metall (welches in fluorwasserstoffsaurer Lösung sich krystallinisch ausscheidet), Quecksilber- und Kupferoxydsalze zu Oxydul.

Mit Alkalien oder kohlensauren Alkalien übersättigt, liefert sie einen Niederschlag von Vanadinsesquioxydhydrat. Zur näheren Untersuchung des letzteren wurde die Lösung mit so viel Ammoniak versetzt, dass sie noch sauer reagirte. Das Hydrat scheidet sich dann als ein voluminöser, graugrüner Niederschlag ab, welcher bei Ueberschuss des Alkalis, oder der Luft ausgesetzt, sehr bald unter Sauerstoffaufnahme braun bis schwarz wird. Er wurde unter Kohlensäure filtrirt und ausgewaschen.

Die Bestimmung der Oxydationsstufe, durch Titrirung einer willkürlichen Menge vorgenommen, gab das Verhältniss Vanadinatome: absorb. Sauerstoffatome = 1,024; eine geringe Oxydation ist demnach nicht zu vermeiden. Beim Trocknen ist die Sauerstoffaufnahme so bedeutend, dass das Hydratwasser sich nicht genau bestimmen lässt.

Das Hydrat löst sich leicht in allen Säuren. Die Lösungen setzen bei freiwilligem Verdampfen nichts oder (bei Anwendung von Brom- und Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure) eine äusserst zerfliessliche Salzrinde ab. Die Lösung in Schwefelsäure scheint kein Doppelsalz mit schwefelsauren Alkalien bilden zu können, mit Weingeist scheidet sich auch bei Gegenwart von Alkalimetallsulfaten nur ein grüner Syrup aus, der sich nicht mit der alkoholischen Flüssigkeit mischen lässt.

Die Lösung in Essigsäure wird durch phosphorsaures Natron gefällt.

Cyankalium giebt in der Lösung des Sesquifluorids einen blaugrünen Niederschlag, im Ueberschuss der Fällungsmittel mit tiefblauer Farbe löslich. Die Farbe verschwindet beim Stehen oder sogleich durch Kochen.

Das Ferrocyankalium giebt einen gelbgrünen Niederschlag; die Flüssigkeit erstarrt zu einem dicken Brei. — Das Kaliumchromat liefert einen voluminösen, bräunlichen Niederschlag. — Phosphorsaures Natron giebt einen hellgrünen, luftbeständigen Niederschlag von Vanadinsesquioxydphosphat, in Salzsäure löslich, unlöslich in Essigsäure. Bei Ueberschuss der Fällungsmittel ist das Filtrat ganz farblos. — Pyrophosphorsaures Natron fällt beim Erwärmen einen grünen Niederschlag; bei Ueberschuss ist das Filtrat stark grün gefärbt. — Das Schwefelwasserstoffammonium giebt, wenn ein Ueberschuss vermieden wird, einen grauen, luftbeständigen Niederschlag. — Chlorbaryum giebt eine weissgrüne Fällung, in grossem Ueberschuss von reinem Wasser löslich, daraus wieder durch Kochen ausfällbar. Chlorstrontium giebt nach einigem Stehen einen ganz gleichen Niederschlag. — Chlorcalcium und Chlormagnesium fällen nicht bei gewöhnlicher Temperatur; beim Kochen scheiden sich dunkel-braungrüne Flocken ab.

Die Lösung des Sesquifluorids giebt weiter mit Lösungen verschiedener Fluoride krystallinische Niederschläge, die unten genauer beschrieben sind.

Kalium-Vanadinsesquifluorid: $4KF, V_2F_6, 2H_2O$.

Bei Zusatz der Lösung des Sesquifluorids zu einer concentrirten Lösung von Fluorkalium scheidet sich so vollständig ein grünes Krystallpulver ab, dass die Flüssigkeit ganz farblos wird. Zur Reindarstellung fällt man am besten in fluorwasserstoffsaurer Lösung, wäscht mit flusssäurehaltigem Wasser aus und trocknet an der Luft. Das Salz löst sich wenig in Wasser, leicht in verdünnten Säuren, gar nicht in einer Lösung von Fluorkalium. Es verliert nichts an Gewicht bei 100°, sehr

wenig bei 130°; bei 170° verliert es alles Wasser und wird bräunlich grau, indem es zugleich ein wenig Sauerstoff absorbirt.

0,588 Grm. verlangten 48,3 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,000800 Grm. Sauerstoff) und wiederum nach Reduction mit SO_2 24,7 Ccm.

0,656 Grm. gaben 0,500 Grm. Kaliumvanadat, woraus 0,476 Grm. Kaliumsulfat und 0,2485 Grm. Vanadinsäure erhalten wurden.

0,330 Grm. gaben 38,0 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 17{,}0°$; $T_2 = 14{,}0°$ $B_1 = B_2 = 757{,}0$ Mm.; $S = 4{,}4$ Mm.)

0,608 Grm. gaben bei directer Bestimmung 0,045 Grm. Wasser.

		Rechnung:	Gefunden:	
V_2	102,6	21,15	21,12	21,28 %
K_4	156,4	32,25	32,56 %	
F_{10}	190,0	39,18	39,31 „	
$2H_2O$	36,0	7,42	7,40 „	
	485,0	100,00	—	
$2K_2O$, V_2O_5		76,49	76,22 „	
Absorb. Sauerstoff		6,60	6,57 „	

Entsprechend zusammengesetzte Verbindungen sind von Aluminium-, Eisen-, Chrom- und Manganoxyd dargestellt. Sie zeigen dieselben Löslichkeitsverhälsnisse; das Chromsalz sieht grün aus; das Mangansalz verliert bei 100° kein Wasser.

Ammonium-Vanadinsesquifluorid (a):
(a)$6NH_4F$, V_2F_6.

Auch dieses Salz wird bei Zusatz der Vanadinsesquifluoridlösung zu einer concentrirten Fluorammoniumlösung fast vollständig gefällt und bildet so einen schön grünen, krystallinischen Niederschlag. Aus verdünnten oder sauren Lösungen erhält man, namentlich bei Fällung in der Wärme, recht grosse Krystalle, die man unter dem Mikroskop deutlich als reine Oktaëder erkennt; die optische Untersuchung zeigt, dass sie regulär sind.

Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in verdünnten Säuren noch leichter löslich, in Weingeist und Lösungen von Fluoralkalimetallen fast unlöslich. Es kann aus Wasser umkrystallisirt werden, falls das Anwärmen nur kurze Zeit gedauert hat; nach dem Abdampfen der wässrigen Lösung, enthält das auskrystallisirte Präparat weniger Ammoniak als

das ursprüngliche. Auch bei kurzem Erwärmen des trocknen Salzes auf 100° verliert es nichts, bei längerem nur wenig an Gewicht. Bei 170° verloren 0,604 Grm. 0,093 Grm. oder 15,40%, nahmen aber zugleich Sauerstoff auf. Beim Glühen giebt das Salzs erst Fluorammonium ab, dann saure, gelbgrüne Dämpfe, die Vanadin enthalten.

Eine willkürliche Menge des noch feuchten Salzes forderte 17,4 Ccm. Permanganat, nach Reduction der Lösung wieder 8,9 Ccm., woraus man das Verhältniss Vanadinatome zu absorb. Sauerstoff = 1,003 berechnet.

1. 0,654 Grm. verlangten 59,4 Ccm. Permanganat, nach Reduction mit SO_2 wieder 30,5 Ccm. (1 Ccm. = 0,000800 Grm. Sauerstoff).

0,880 Grm. verbrauchten 119,6 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0,00180 Grm. NH_4).

0,483 Grm. gaben 73,4 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 15,5°$; $T_2 = 13,5°$; $B_1 = 767,2$ Mm.; $B_2 = 776,2$ Mm.; $S = 4,5$ Mm.)

2. 0,428 Grm. verlangten 39,0 Ccm. Permanganat, nach der Reduction wieder 20,0 Ccm.

0,512 Grm. verbrauchten 68,0 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0,00185 Grm. NH_4).

3. 0,627 Grm. verlangten 56,1 Ccm. Permanganat, nach der Reduction wieder 28,8 Ccm. (1 Ccm. = 0,000802 Grm. Sauerstoff).

	Rechnung:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
V_2	102,6	23,39	23,45	23,50	23,15 %
$6NH_4$	108,0	24,63	24,46	24,57	—
$12F$	228,0	51,98	52,23	—	—
	438,6	100,00	100,14	—	—
Absorb. Sauerstoff		7,29	7,27	7,29	7,18 %.

Das Salz stimmt in der Zusammensetzung und Krystallform mit dem von Marignac[1]) beschriebenen Eisensalz $6NH_4F$, Fe_2F_6 überein. Wegen dieser Uebereinstimmung habe ich versucht, auch von anderen Stoffen solche Verbindungen darzustellen.

Ammonium-Chromsesquifluorid: $6NH_4F$, Cr_2F_6.

In einer vorläufigen Mittheilung[2]) hat Wagner angegeben, diese Verbindung dargestellt zu haben, ohne sie jedoch

[1]) Anm. Chim. [3] **60**, 306.

[2]) Ber. **19**, 896.

näher zu beschreiben. Ich erhalte das Salz durch Lösen reinen Chromoxyds in Fluorwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung, bis der grösste Theil des Säureüberschusses weggegangen ist. Die Lösung giebt dann, mit Fluorammoniumlösung in Ueberschuss vermischt, beim Stehen oder Erwärmen ein schön grünes (ein wenig dunkler als das Vanadinsalz) krystallinisches Salz, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Fluorammoniumlösung, letzteres jedoch weniger als das Vanadinsalz. Es krystallisirt so wie dieses in Regulär-oktaëdern. Auch beim Erwärmen verhält es sich wie dieses, verliert z. B. bei kurzem Erhitzen bis zu 100° nicht an Gewicht.

0,616 Grm. gaben nach Austreiben des Fluors 0,212 Grm. Cr_2O_3.

0,566 Grm. verlangten 74,6 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0,00183 Grm. NH_4).

0,277 Grm. gaben 42,7 Ccm. SiF_4 ($T_1 = T_2 = 17{,}5°$; $B_1 = B_2 = 765{,}7$ Mm.; S = 5,7 Mm.)

		Rechnung:	Gefunden:
Cr_2	105,0	23,81	23,66 %
$6NH_4$	108,0	24,49	24,12 „
12F	228,0	51,70	51,33 „
	441,0	100,00	99,11 %.

Das Salz hat vielleicht ein wenig von dem von Wagner dargestellten $4AmF$, Cr_2F_6, $2H_2O$ enthalten.

Ammonium-Titansesquifluorid: $6NH_4F$, Ti_2F_6.

Ein Salz dieser Zusammensetzung ist von Piccini[1]) beim Vermischen der Lösungen von Titansesquichlorid und Fluoralkalimetallen dargestellt worden. Ich habe das Salz bei Reduction von Kalium-Titanfluorid (TiF_4, $2KF$, H_2O) mittelst Kadmium in einer warmen Lösung von Salzsäure (spec. Gew. 1,10) und Zusatz von dieser Lösung zu einer Fluorammoniumlösung erhalten. Die Reductionsfähigkeit des Kadmiums wurde an der Lösung einer genau gewogenen Menge des Kalium-Titanfluorids durch Titrirung mit Kaliumpermanganat geprüft.

0,601 Grm. (in 50 Ccm. Salzsäure) forderten 23,8 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,000799 Grm. Sauerstoff.)

0,558 Grm. forderten 22,0 Ccm. Permanganat.

---

[1]) Compt. rend. 97, 1064.

	Rechnung:	Gefunden:	
Absorb. Sauerstoff	3,08	3,16	3,18 %.

Die Reduction ist nach einer halben Stunde vollständig und geht nicht weiter bei längerem Stehen. Wird die so erhaltene grüne Lösung zu einer Fluorammoniumlösung gesetzt, so verändert sich die Farbe augenblicklich in Rothviolett, und es scheidet sich ein rothvioletter, krystallinischer Niederschlag aus, bei concentrirten Lösungen vollständig bis zur Entfärbung der Flüssigkeit. Das Salz wurde anfangs mit Salzsäure, spec. Gew. 1,10, gewaschen (sonst wirkt es reducirend auf die Kadmiumlösung), später mit verdünnter Salzsäure, sodann schnell gepresst und in sauerstofffreier Atmosphäre getrocknet. Es zeigte sich jedoch fast unmöglich, eine geringe Oxydation zu vermeiden, selbst in dem noch feucht analysirten Salze. Beim Stehen unter Kohlensäure wird es dunkler, bei längerem Liegen an der Luft wieder heller als anfangs.

Das gleich nach der Darstellung untersuchte Salz zeigte sich unter dem Mikroskop als aus Regulär*oktaëdern* bestehend.

Es ist im Wasser leicht löslich, in Lösungen von Fluoralkalimetallen schwer löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Alkalien einen veilchenblauen Niederschlag, der bald unter Entfärbung oxydirt wird.

Eine ungewogene Menge des noch feuchten Salzes forderte 15,6 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,000800 Grm. Sauerstoff.) Die Lösung wurde nach dem Entfärben erwärmt, mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaction, dann mit Ammoniumacetat und etwas freier Essigsäure versetzt und bis zum Kochen erhitzt, wodurch alles Titan als Titansäurehydrat ausfällt. Es wurden gefunden 0,130 Grm. TiO_2. Daraus berechnet man das Verhältniss Titan.: absorb. Sauerstoffat. = 2,0325.

0,732 Grm. des trocknen Salzes verlangten 22,8 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,000804 Grm. Sauerstoff.)

0,678 Grm. gaben (bei Lösung in Salpetersäure und Fällung mit Ammoniak) 0,255 Grm. TiO_2.

0,424 Grm. verlangten 56,4 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0,00181 Grm. NH_4.)

0,327 Grm. gaben 52,0 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 16,0°$; $T_2 = 17,0°$; $B_1 = 760,5$ Mm.; $B_2 = 761$ Mm.; $S = 6,0$ Mm.)

Bei der Beurtheilung von diesen analytischen Daten muss man sich erinnern, dass das Salz Sauerstoff absorbirt hat. Gefunden wurden 2,50%, die Rechnung ist 3,67%; das Salz hat also 1,18% seines Gewichts ab-

sorbirt. Ich gebe daher nebst den direct berechneten auch die rücksichtlich der Correction für diese Absorption berechneten Zahlen.

		Rechnung:	Gefunden:	Berechn. des Gefundenen rücksichtl. d. Sauerstoffabsorpt.
Ti_2	100,0	22,94	22,93	23,21 %
$6NH_4$	108,0	24,77	24,08	24,36 „
12F	228,0	52,29	52,32	52,95 „
	436,0	100,00		100,52 %.

Es existirt also eine Reihe isomorpher Verbindungen von analoger Zusammensetzung und analogen Eigenschaften: $6NH_4F$, R_2F_6 (R=Fe, Cr, V, Ti), wodurch eine Analogie von Titan- und Vanadinsesquioxyd mit den Oxyden der Eisengruppe festgestellt wird. Auch von Aluminium giebt es eine Ammoniumverbindung desselben Typus, also dem Kryolith entsprechend.

Ammonium-Aluminiumsesquifluorid: $6NH_4F$, Al_2F_6.

Setzt man Thonerdehydrat in Fluorwasserstoffsäure zu einer Fluorammoniumlösung, die sich im Ueberschuss befindet, so fällt das Salz als ein blendend weisses, feines Krystallpulver nieder. Es ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in verdünnten Säuren. Es verliert nichts an Gewicht bei 100°.

0,510 Grm. verlangten 78,8 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0,00180 Grm. NH_4.)

0,513 Grm. gaben 0,131 Grm. Al_2O_3.

0,290 Grm. gaben 50,0 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 21{,}0°$; $T_2 = 15{,}5°$; $B_1 = 738{,}1$ Mm.; $B_2 = 757{,}2$ Mm.; S = 5,8 Mm.)

		Rechnung:	Gefunden:
Al_2	54,2	13,89	13,54 %
12F	228,0	58,43	58,11 „
$6NH_4$	108,0	27,68	27,81 „
	390,2	100,00	99,46 %.

Löst man das Salz in verdünnter Fluorwasserstoffsäure und lässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen, so krystallisirt ein Salz in ziemlich grossen Krystallen aus. Es enthält aber nur ungefähr zwei Drittel der Ammoniummenge des ursprünglichen Salzes.

Ammonium-Vanadinsesquifluorid (b) und (c):

(b) $4NH_4F$, V_2F_6, $2H_2O$.

Um dieses Salz rein zu gewinnen, kann man Lösungen genau abgewogener Mengen von dem Salze (a) oder dem Sesquifluorid und Fluorammonium vermischen und auf dem Wasserbade einengen. Es bildet ziemlich grosse Krystalle, schön smaragdgrün (dunkler als das Salz (a)) von oktaëdrischem Habitus, aber polarisirend. Sie sind in Wasser leicht löslich und können daraus ohne Verlust von Ammoniak umkrystallisirt werden; im Weingeist sind sie schwer löslich. Das Salz verliert bei 100° alles Wasser (ohne Sauerstoffaufnahme oder Verlust von Ammoniak) und wird grau; durch Benetzen wird es wieder grün. Beim Glühen verhält es sich wie das Salz (a).

1. 0,494 Grm. verlangten 49,4 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,000802 Grm. Sauerstoff) und die Lösung wieder nach Reduction mit SO_2 25,4 Ccm.

2. Das Salz wurde zweimal umkrystallisirt und gab dann die folgenden Resultate:

0,648 Grm. verlangten 64,0 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,000802 Grm. Sauerstoff) und wiederum nach der Reduction 32,8 Ccm.

0,483 Grm. forderten 49,5 Ccm. Silbernitr. (1 Ccm. = 0,00175 Grm. NH_4.)

0,274 Grm. gaben 39,1 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 18,0°$; $T_2 = 19,0°$; $B_1 = 768,5$ Mm.; $B_2 = 768,7$ Mm.; $S = 5,8$ Mm.)

0,672 Grm. verloren beim Erwärmen bis 100° 0,060 Grm.

		Rechnung:	Gefunden:	
			1.	2.
V_2	102,6	25,61	25,92	25,51 %
$4NH_4$	72,0	17,97	—	17,93 „
$10F$	190,0	47,43	—	47,37 „
$2H_2O$	36,0	8,99	—	8,98 „
	400,6	100,00		99,74 %
Absorb. Sauerstoff		7,99	8,02	7,92 %.

Ausser den bekannten Verbindungen dieses Typus (siehe oben) ist von Wagner auch ein Chromsalz: $4NH_4F$, Cr_2F_6, $2H_2O$ dargestellt worden; es bildet smaragdgrüne Oktaëder.

(c) $2NH_4F$, V_2F_6, $4H_2O$.

Dieses Salz kann wie das vorhergehende dargestellt werden. Es bildet lamellare Aggregate, dunkler grün als (b), doch heller als das Sesquifluorid. Zu den Lösungsmitteln und beim

Erwärmen verhält es sich wie das vorhergehende, giebt so auch bei 100° alles Wasser ab. Es wurde zur Analyse aus Wasser umkrystallisirt.

0,626 Grm. verlangten 69,2 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,000798 Grm. Sauerstoff) und nach der Reduction wieder 35,4 Ccm.

0,702 Grm. verlangten 36,8 Ccm. Silbernitr. (1 Ccm. = 0,00180 Grm. NH_4).

0,367 Grm. gaben 45,0 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 21{,}5°$; $T_2 = 19{,}5°$; $B_1 = B_2 = 772{,}5$ Mm.; $S = 5{,}5$ Mm.)

0,540 Grm. verloren beim Erwärmen bis zu 100° 0,108 Grm.

		Rechnung:	Gefunden:
V_2	102,6	28,30	28,36 %
$2NH_4$	36,0	9,93	9,44 „
$8F$	152,0	41,92	41,30 „
$4H_2O$	72,0	19,85	20,00 „
	362,6	100,00	99,10 %
Absorb. Sauerstoff		8,83	8,82 %.

Natrium-Vanadinsesquifluorid: $5NaF, V_2F_6, H_2O$.

Vanadinsesquifluorid zu Fluornatriumlösung in (nicht zu geringem) Ueberschuss gesetzt, fällt das Salz als grünes Krystallpulver. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie für das Kaliumsalz. Es wurde mit heisser, verdünnter Fluorwasserstoffsäure längere Zeit ausgewaschen; das Durchgelaufene war stark grün gefärbt. Bei 100° giebt es alles Wasser ab; selbst bei 170° verändert sich die Oxydationstufe nicht merklich.

Eine ungewogene Menge des noch feuchten Salzes verbrauchte 16,5 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,000800 Grm. Sauerstoff) und nach Reduction der Lösung wieder 8,45 Ccm.; diese Daten geben das Verhältniss Vanadinatome: absorb. Sauerstoffatomen = 1,004.

1. 0,496 Grm. verlangten 44,0 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,000802 Grm. Sauerstoff) und nach der Reduction wieder 22,6 Ccm.

0,694 Grm. gaben 0,544 Grm. Natriumsulfat und 0,284 Grm. Vanadinsäure.

0,357 Grm. gaben 49,1 Ccm. SiF_4 ($T_1 = T_2 = 16{,}0°$; $B_1 = B_2 = 771{,}5$ Mm.; $S = 5{,}8$ Mm.)

2. 0,538 Grm. verlangten 47,5 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,000802 Grm. Sauerstoff) und nach der Reduction wieder 24,6 Ccm.

0,802 Grm. gaben 0,646 Grm. Natriumsulfat.

0,722 Grm. gaben bei directer Wasserbestimmung 0,033 Grm. Wasser.

3. 2,920 Grm. verloren bei 130° 0,115 Grm.

	Rechnung:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
V_2	102,6	23,08	22,96 22,99	23,05 %	—
5 Na	115,0	25,86	25,49	26,09 „	—
11 F	209,0	47,01	46,26	—	—
H_2O	18,0	4,05	4,57	—	3,94 %
	444,6	100,00	—	—	—
Absorb. Sauerstoff		7,20	7,11	7,08	—

Ein Salz mit grösserem Gehalt von Fluornatrium gelang mir nicht darzustellen.

In den oben erwähnten sechs Vanadinverbindungen zeigt es sich auffällig, dass das Verhältniss zwischen Vanadinatomen und Fluoralkalimetall- plus Wassermolekülen überall dasselbe ist, nämlich 1 : 3, welches Verhältniss sich für mehre Salze, von der nächsten Oxydationsstufe abgeleitet, wiederholt.

Kobalt-Vanadinsesquifluorid:
$2CoF_2$, V_2F_6, $14H_2O$.

Vanadinsesquifluorid zu Kobaltcarbonat in Fluorwasserstoffsäure-Lösung gesetzt, theilt der rothen Lösung eine dunkel braungelbe Farbe mit. Nach dem Stehen oder geringem Eingengen scheidet sich die Verbindung als krystallinisches Salz ab. In feuchtem Zustande ist es dunkelgrün, nach dem Trocknen wird es bräunlich, ohne jedoch seinen Glanz zu verlieren. Die Krystalle sind aus Wasser umkrystallisirbar, werden aber dann sehr klein; aus verdünnter Fluorwasserstoffsäure erhält man bei langsamem Erkalten grössere Krystalle, die unter dem Mikroskop gemessen wurden. Sie haben die nebenan stehende Form. Unten sind die Mittelzahlen von vielen Messungen angeführt: für die Winkel der Endflächen, für welche vollkommner Parallelismus mit der Unterlage schwierig zu erhalten ist, zugleich die gemessenen Winkel, welche sich am meisten 90° nähern. Für die Seitenflächen ist Parallelismus leicht zu erreichen, und es stimmten auch hier die Messungen sehr gut überein.

	Winkel d. Endflächen.		Winkel d. Seitenflächen.
	Mittel von allen Messungen	Messungen am nächsten bei 90°	Mittel
Bei d. Kanten	84° 50′	86° 30′	57° 30′
	95° 30′	93° 50′	122° 20′
Diagonalw.	90° 50′	90° 0′	

Nimmt man an, dass der Diagonalwinkel ein rechter ist, so wird die Form eine monoklinische Combination von vertikalem Prisma und Pinakoïd. — Bei 100° verändert das Salz sich nicht an Gewicht oder Aussehen; bei 170° giebt es alles Wasser ab.

1. 0,526 Grm. verlangten nach Oxydation und nach Reduction mit SO_2 15,9 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,005000 Grm. Vanadin.)

2. 0,651 Grm. verlangten 20,0 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,005053 Grm. Vanadin.)

0,676 Grm. wurden, nach wiederholtem Abdampfen mit Salpetersäure, mit Schwefel und kohlensaurem Natron im Porzellantiegel geschmolzen, das Geschmolzene mit Wasser ausgezogen, und das ungelöste Kobaltsulfid (nach Beseitigung einer Spur von Kieselsäure von dem Tiegel) in Kobaltsulfat übergeführt und als solches gewogen. Gefunden: 0,310 Grm. Kobaltsulfat.

0,309 Grm. gaben 26,0 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 21{,}5°$; $T_2 = 18{,}0°$; $B_1 = 750{,}0$ Mm.; $B_2 = 748{,}3$ Mm.; $S = 5{,}7$ Mm.)

0,674 Grm. gaben bei directer Wasserbestimmung 0,254 Grm. Wasser.

		Rechnung:	Gefunden:	
			1.	2.
V_2	102,6	15,49	15,11	15,52 %
$10F$	190,0	28,67	—	28,57 „
$2Co$	118,0	17,81	—	17,46 „
$14H_2O$	252,0	38,03	—	37,69 „
	662,6	100,00		99,24 %

Nickel-Vanadinsesquifluorid: $2NiF_2$, V_2F_6, $14H_2O$.

Das Salz kann ganz wie das Kobaltsalz dargestellt werden. Es bildet grasgrüne Prismen von derselben Form wie dieses:

	Winkel d. Endflächen.		Winkel d. Seitenflächen.[1])
	Mittel von allen Messungen	Messungen am nächsten bei 90°	Mittel
Bei d. Kanten	85° 40′	86° 30′	58° 0′
	94° 40′	94° 0′	122° 30′
Diagonalw.	90° 30′	90° 0′	

Es verhält sich auch beim Erwärmen ganz wie das Kobaltsalz: verliert nichts an Gewicht bei 100° und giebt erst gegen 200° alles Wasser ab.

[1]) Ueber die Bedeutung der Zahlen siehe oben.

1. 0,6126 Grm. verlangten nach Oxydation und nach Reduction 19,2 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,004934 Grm. Vanadin.)

0,4980 Grm. gaben bei directer Wasserbestimmung 0,1920 Grm. Wasser.

2. 0,6008 Grm. verlangten 18,5 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,004990 Grm. Vanadin.)

0,3090 Grm. gaben 25,8 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 16,5°$; $T_2 = 17,5°$; $B_1 = 762,2$ Mm.; $B_2 = 762,8$ Mm.; $S = 5,8$ Mm.)

	Rechnung:		Gefunden:	
			1.	2.
V_2	102,6	15,49	15,46	15,37 %
$10F$	190,0	28,67	—	28,19 „
$2Ni$	118,0	17,81	—	—
$14H_2O$	252,0	38,03	38,55	—
	662,6	100,00		

Auch eine Ferroverbindung, wahrscheinlich der Kobalt- und der Nickelverbindung analog, habe ich dargestellt. Sie bildet ziemlich grosse, schön apfelgrüne Krystalle, an welchen ausser den Flächen des Prismas und des Pinakoïds auch noch die der positiven Hemipyramide hervortritt. Es wurde gemessen:

Gemess. Winkel des Pinakoïds (zwischen dessen Kantlinien) am nächsten bei 90°	Winkel zwischen den Kanten des Prismas und Pinakoïds Mittel
86° 0′	123° 0′
93° 10′	—

Sehr wahrscheinlich ist das Salz mit den beiden vorhergehenden isomorph.

Kobalt-Chromsesquifluorid:
$2CoF_2$, Cr_2F_6, $14H_2O$.

Dieses Salz kann ganz wie die Vanadinverbindungen dargestellt werden. Es bildet sehr schöne, dunkel (etwas reiner) grüne Krystalle von demselben Habitus wie die Vanadinsalze und ist wohl ohne Zweifel mit diesen isomorph.

	Winkel d. Endflächen. Mittel von allen Messungen	Messungen am nächsten bei 90°	Winkel d. Seitenflächen. Mittel
Bei d. Kanten	85° 20′	86° 10′	58° 0′
	95° 10′	94° 30′	122° 30′
Diagonalw.	91° 0′	90° 0′	—

Auch die Verhältnisse beim Erwärmen und Lösen sind ganz dieselben; es verliert nichts an Gewicht bei 100° und giebt erst gegen 200° alles Wasser ab.

0,667 Grm. wurden nach Entfernung des Fluors im Wasser gelöst, und die Lösung mit Kaliumtartrat, Kalihydrat und zuletzt Schwefelwasserstoffkalium versetzt. Das ausgeschiedene Kobaltsulfid wurde in Sulfat übergeführt und als solches gewogen. Gefunden 0,320 Grm. $CoSO_4$.

0,318 Grm. gaben 27,8 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 16{,}5°$; $T_2 = 17{,}0°$; $B_1 = 750{,}3$ Mm.; $B_2 = 749{,}3$ Mm.; $S = 5{,}7$ Mm.)

0,476 Grm. gaben bei directer Wesserbestimmung 0,183 Grm Wasser.

		Rechnung:	Gefunden:
Cr_2	105,0	15,79	—
10 F	190,0	28,57	28,96 %
2 Co	118,0	17,74	18,26 „
$14 H_2O$	252,0	37,90	38,45 „
	665,0	100,00	

Nickel-Chromsesquifluorid: $2 NiF_2, Cr_2F_6, 14 H_2O$.

Das Salz gleicht, was die Darstellung und die Verhältnisse beim Lösen[1]) und Erwärmen betrifft, völlig den vorhergehenden und ist auch mit denselben isomorph.

	Winkel d. Endflächen.		Winkel d. Seitenflächen.
	Mittel von allen Messungen	Messungen am nächsten bei 90°	Mittel
Bei d. Kanten	85° 10′	86° 10′	57° 30′
	95° 20′	94° 20′	122° 50′
Diagonalw.	90° 30′	90° 0′	

Die Krystalle sind smaragdgrün von sehr schönem Glanz.

0,422 Grm. gaben 36,5 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 16{,}0°$; $T_2 = 20{,}0°$; $B_1 = 759{,}1$ Mm.; $B_2 = 759{,}8$ Mm.; $S = 5{,}7$ Mm.)

0,478 Grm. gaben bei directer Wasserbestimmung 0,1835 Grm. Wasser.

		Rechnung:	Gefunden:
Cr_2	105,0	15,79	—
10 F	190,0	28,57	28,03 %
2 Ni	118,0	17,74	—
$14 H_2O$	252,0	37,90	38,39 „
	665,0	100,00	

[1]) Vielleicht etwas leichter löslich im Wasser.

Die vier letzterwähnten Verbindungen sind also isomorph und durchgehends ganz analog. Auch von Mangan existiren Verbindungen von diesem Typus, dargestellt von Christensen.[1])

Das Vanadinsesquifluorid bildet auch mit anderen Metallfluoriden Doppelverbindungen; so habe ich z. B. solche mit Fluorzink und mit Fluorkupfer dargestellt, aber nicht näher untersucht. Mit Methylammoniumfluorid bildet sowohl Vanadin- als Chromfluorid hellgrüne, sehr zerfliessliche Verbindungen; beide krystallisiren in Würfeloktaëdern, die keine Wirkung auf das polarisirte Licht ausüben.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dass zwischen den Fluorverbindungen von Vanadinsesquioxyd und Chromoxyd eine sehr deutliche Analogie — in Bezug auf Krystallform, Darstellungsweise, Löslichkeitsverhältnisse, Verhältnisse beim Erhitzen und Farbe — hervortritt. Es deutet darauf hin, dass das Vanadinsesquioxyd zu der Gruppe von analogen basischen Oxyden, die von Chrom-, Eisen-, Mangan- und Aluminiumoxyd gebildet wird, gerechnet werden muss — wenn man auch noch viele Analogien vermisst (Alaunarten, Spinelle, Cyanverbindungen u. a.) Damit stimmt auch das Verhältniss des oben erwähnter Phosphates.

Auch Titansesquioxyd scheint Analogien zu dieser Gruppe darzubieten (siehe S. 54). So ist ja auch das Sesquichlorid sehr ähnlich. Nach der Beobachtung von Friedel und Guérin[2]) ist krystallisirtes Titansesquioxyd mit Eisenglanz isomorph.

Kopenhagen, Universitäts-Laboratorium.

---

[1]) Bidrag til Manganets og Fluorets Chemi (1886) S. 57 u. 62.

[2]) Bull. [2] 22, 482.

Zur Alloisomerie in der Zimmtsäurereihe;

von

Arthur Michael und Hunter Pendleton.

Dritte Mittheilung.[1])

Wenn man gerade ein Beispiel dafür geben wollte, welche „unwahrscheinliche Annahme von Umlagerungen und Constitutionsformeln“[2]) man vor der Annahme der Alloisomerie gemacht hat, so ist kaum ein treffenderer Fall vorhanden, als der durch die Chlorzimmtsäuren gegebene.

Die Untersuchungen dieser Säuren wurden zuerst von Tutz[3]) begonnen, welcher durch Zersetzung von $\alpha\beta$-Phenyldichlorpropionsäure mit weingeistigem Kali zwei isomere Chlorzimmtsäuren gewonnen hat. In Analogie mit der entsprechenden Bromzimmtsäure wurde die niedriger, bei 114° schmelzende Säure als ein β-Chlorderivat, und die bei 142° schmelzende Säure als die α-Chlorzimmtsäure aufgefasst. Kurz darauf hat Plöchl[4]), in demselben Laboratorium, wenigstens für die bei 142° schmelzende Säure einen sicheren Anhaltepunkt zur Beurtheilung der Constitution der Säure zu gewinnen versucht, indem er aus monochloressigsaurem Natrium und Benzaldehyd eine ebenfalls bei 142° schmelzende Chlorzimmtsäure erhalten hat, die mit der Tutz'schen α-Säure identisch sein sollte. E. Erlenmeyer[5]) giebt kurz an, dass auf Grund seiner Untersuchung überhaupt die höher schmelzenden Halogenzimmtsäuren das Halogen in der α-Stellung enthalten, während es in den niedriger schmelzenden in der β-Stellung steht.

Der nächste Beitrag wurde von C. Forrer geliefert, welcher durch Dehydration der Phenylchlormilchsäure, die nach Erlenmeyer die Constitution

$$C_6H_5-CHOH-CHCl-COOH$$

---

[1]) Ber. 1886, S. 1378; 1887, S. 550.
[2]) A. Michael, Ber. 1886, S. 1386.
[3]) Das. 1882, S. 788. [4]) Das. 1882, S. 1945. [5]) Das. 1882, S. 2160.

besitzt, eine bei 138°—139° schmelzende Chlorzimmtsäure erhalten hat. Obwohl Forrer den Schmelzpunkt seiner Säure nicht erhöhen konnte, hat er angenommen, dass sie mit der bei 142° schmelzenden Säure identisch sein solle. Dieselbe Chlorzimmtsäure erhielt auch Perkin jun. durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylessigäther. Allerdings hätte sich bei dieser Reaction eine β-Chlorzimmtsäure bilden sollen, und die befremdliche Bildung einer α-Chlorzimmtsäure ist Perkin nicht entgangen, aber zur Erklärung hat man einen Platzwechsel des Halogens angenommen, eine Erklärungsweise, die jetzt wie früher meistens nur auf eine unvollständige Kenntniss der betreffenden Reaction hinweist.

Da Tutz nur anführt, dass seine Chlorzimmtsäure „bei geeigneter Behandlung der Phenyldichlorpropionsäure mit weingeistigem Kali“ erhalten wird, so theilen wir die von uns angewandte Darstellungsweise kurz mit. Zu einer alkoholischen Lösung von reiner $\alpha\beta$-Phenyldichlorpropionsäure wird die berechnete Menge von weingeistigem Kalihydrat langsam hinzugefügt, während das mit Eiswasser stets kühl gehaltene Gefäss fortwährend geschüttelt wird. Die halb feste Masse wurde nun einige Stunden sich selbst überlassen, und dann so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die beim Erwärmen klar gewordene Flüssigkeit neutral reagirte. Zur Trennung der entstandenen chlorzimmtsauren Salze wurde die verschiedene Löslichkeit derselben in Alkohol benutzt. Aus dem schwer löslichen Salze erhält man eine Säure, die bei 136°—137° schmilzt. Das leichter lösliche, in weit kleinerer Menge entstehende Salz giebt beim Ansäuern der wässrigen Lösung eine milchartig getrübte Lösung, woraus die Säure durch Ausschütteln mit Aether gewonnen wird. Nach einmaliger Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff erhält man die reine, nunmehr aus Wasser umkrystallisirbare Säure, die bei 110°—111° schmilzt. Die Schmelzpunkte dieser Säuren konnten nicht durch Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln erhöht werden.

Zur Darstellung der Plöchl'schen Säure haben wir nach vielen Versuchen die folgenden Verhältnisse am befriedigendsten gefunden, obgleich auch nach diesem Verfahren die Ausbeute keine sehr grosse ist. Es wird ein Gemisch von Natrium-

chloracetat (1 Mol.), Benzaldehyd (1 Mol.) und Acetanhydrid (3 Mol.) in einem zugeschmolzenen Rohr etwa 20 Stunden lang der Temperatur einer siedenden, gesättigten Kochsalzlösung ausgesetzt. Das Produkt wurde zunächst mit Dampf behandelt, um den unangegriffenen Aldehyd zu beseitigen, und nun die zurückbleibende Säure in das Kaliumsalz übergeführt. Dieses sorgfältig getrocknete Salz wurde mit heissem, absolutem Alkohol ausgezogen. Das gereinigte Salz lieferte eine Chlorzimmtsäure, die aus Wasser umkrystallisirt bei 136°—137° schmolz. Dieser Schmelzpunkt konnte nicht durch Umkrystallisiren der Säure aus andern Lösungsmitteln erhöht werden, ebenso wenig beobachteten wir einen andern Schmelzpunkt, als wir den Aether der Säure darstellten, denselben fractionirten und nunmehr durch Verseifen und Ansäuern die Säure wiedergewannen. Man sieht daraus, dass unsere Resultate von denen von Tutz und Plöchl in Betreff der Schmelzpunkte der Chlorzimmtsäuren abweichen. Worin diese Unterschiede liegen, können wir nicht erklären, bemerken nur, dass die von uns untersuchten Säuren auf das Sorgfältigste gereinigt worden sind, und dass die Analysen derselben mit den theoretischen Werthen für Chlorzimmtsäuren sehr gut übereinstimmen.

Wir haben ebenfalls die Chlorzimmtsäure, die Perkin durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylessigäther erhalten hat, dargestellt und fanden den Schmelzpunkt derselben bei 141°—142°, wie der Entdecker derselben angegeben hat.

Zur Ermittlung der Stellung des Chlors in der Chlorzimmtsäure war es nun von grosser Wichtigkeit, die Einwirkung von Salzsäure auf Phenylpropiolsäure zu untersuchen, da, wenn diese Addition analog der Addition von Bromwasserstoffsäure vor sich geht, dabei zwei alloisomerische β-Chlorzimmtsäuren sich bilden müssen.

Es wurde Phenylpropiolsäure in concentrirter Essigsäure aufgelöst, trockne Salzsäure unter guter Abkühlung bis zur Sättigung der Lösung eingeleitet, und nun das zugeschmolzene Gefäss sich selbst überlassen. Nach dreitägigem Stehen wurde die Lösung unter Abkühlung abermals mit Salzsäure gesättigt und nach einer Woche in kaltes Wasser gegossen. Man erhält auf diese Weise ein Gemisch von zwei Chlorzimmtsäuren,

Schmelzp. 142°	Schmelzp. 137°	Schmelzp. 132,5°	Schmelzp. 110°
Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, dicken Nadeln, aus Wasser in sehr feinen Nadeln.	Aus Wasser in langen, feinen Nadeln.	Aus Wasser in dünnen, farblosen, glänzenden Blättchen.	Aus heissem Wasser in schön glänzenden, länglichen Blättchen, aus Schwefelkohlenstoff in dicken, zugespitzten, prismatischen Nadeln.
Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer löslich in Ligroin.	Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.	Leicht löslich in denselben Lösungsmitteln.	
Löslichkeitsverhältnisse in Wasser:	Löslichkeitsverhältnisse in Wasser:	Löslichkeitsverhältnisse in Wasser:	Löslichkeitsverhältnisse in Wasser:
Ein Theil Säure löst sich bei 16° in 5396 Thln. Wasser. Ein Theil Säure löst sich bei 17° in 5120 Thln. Wasser.	Ein Theil Säure löst sich bei 16° in 4230 Thln. Wasser. Ein Theil Säure löst sich bei 17° in 4096 Thln. Wasser.	Ein Theil Säure löst sich bei 16° in 2789 Thln Wasser. Ein Theil Säure löst sich bei 17° in 2770 Thln. Wasser.	Ein Theil Säure löst sich bei 17° in 312 Thln. Wasser.
Kaliumsalz:	Kaliumsalz:	Kaliumsalz:	
Sehr feine, prismatische Nadeln aus concentrirter wässriger Lösung. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. Ohne Krystallwasser.	Aus heisser, wässriger Lösung in concentrisch gruppirten Blättchen, die glanzlos sind. Schwer löslich in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol. Ohne Krystallwasser.	Scheidet sich aus der kalten syrupartigen, wässrigen Lösung als sehr feine Nadeln. Aeusserst löslich in kaltem Wasser, sehr löslich in kaltem Alkohol.	
Baryumsalz:	Baryumsalz:	Baryumsalz:	
Schön glänzende, dünne Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. Ein Molekül Krystallwasser.	Aehnliche Eigenschaften. Ein Molekül Krystallwasser.	Strahlig krystallinische Masse, die unter dem Mikroskop als lange, feine Nadeln erscheint. Sehr leicht löslich in Wasser. Annähernd $1^1/_2$ Mol. Krystallw.	

die, nach Ueberführung in ihre Kaliumsalze, durch kalten absoluten Alkohol von einander getrennt werden können. Aus dem schwer löslichen Salz gewinnt man eine bei 141°—142° schmelzende Chlorzimmtsäure, die mit der Perkin'schen Säure identisch ist. Das leichter lösliche Kaliumsalz liefert eine neue, bei 132,5° schmelzende Chlorzimmtsäure.

Wir geben nebenstehend (S. 66) zur Uebersicht eine tabellarische Zusammenstellung der vier jetzt bekannten Monochlorzimmtsäuren.

Nach den soeben beschriebenen Versuchen gestalten sich die Isomerieverhältnisse der Chlorzimmtsäuren ganz analog denen der entsprechenden Bromzimmtsäuren, und zwar lassen sich ohne Annahme eines Platzwechsels des Halogens die bekannten Thatsachen leicht verstehen.

Durch Addition von Salzsäure zu Phenylpropiolsäure entstehen, gerade wie bei dem entsprechendem Versuch mit Bromwasserstoff, gleichzeitig zwei alloisomerische β-Chlorzimmtsäuren:

$$C_6H_5-C-C-COOH + HCl = C_6H_5-CCl-CH-COOH.$$

Die eine dieser β-Chlorzimmtsäuren, bei 142° schmelzend, entsteht auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylessigäther:

$$C_6H_5-CO-CH_2-COOC_2H_5 + PCl_5 = C_6H_5-CCl_2-CH_2-COOC_2N_5 + POCl_3$$

$$C_6H_5-CCl_2-CH_2-COOC_2H_5 = C_6H_5-CCl-CH-COOC_2H_5 + HCl,$$

und ist nicht identisch mit der Plöchl'schen bei 137° schmelzende Säure. In Betreff der Namen dieser β-Chlorzimmtsäuren lässt sich vor der Ausführung von Reductionsversuchen nichts bestimmtes aussagen, da eine strenge Analogie mit der Krotonsäurereihe in Betreff der Bildung von zwei alloisomerischen Säuren durch Addition von Halogenwasserstoff nicht vorhanden ist. Die Bildung von zwei Brom- und Chlorzimmtsäuren, im Gegensatz zu der Bildung von nur einer Brom- und Chlorkrotonsäure aus Tetrolsäure, steht höchst wahrscheinlich mit dem Vorhandensein des negativen Phenyls gegenüber dem positiven Methyl in Beziehung. Wir schlagen zur vorläufigen Bezeichnung der Säuren vor, dass die bei 132,5° schmelzende Säure die β-Chlorzimmtsäure, während die bei

142° schmelzende Säure die Allo-β-Chlorzimmtsäure genannt wird.[1])

Was die Constitution der aus $\alpha\beta$-Dichlorphenylpropionsäure entstehenden, bei 137° und 111° schmelzenden Chlorzimmtsäuren betrifft, so ist die α-Stellung des Halogens in der bei 137° schmelzenden Säure durch die Plöchl'sche Synthese direct bewiesen worden. Diese Säure entspricht wahrscheinlich der bei 131° schmelzenden α-Bromzimmtsäure und wird daher vorläufig als α-Chlorzimmtsäure bezeichnet; dagegen wird die bei 111° schmelzende Säure, welche wahrscheinlich durch Erhitzen in die bei 137° schmelzende α-Chlorzimmtsäure sich überführen lässt, als die Allo-α-Chlorzimmtsäure aufzufassen sein.[2])

Wir möchten uns die weitere Untersuchung der Chlorzimmtsäuren, namentlich des Verhaltens derselben in der Hitze und die Reductionsversuche mit denselben auf einige Zeit vorbehalten.

Tufts College, Mass. U. S. A.

---

[1]) Zur Bezeichnung alloisomerischer Säuren habe ich früher (Ber. 1886, 1384) vorgeschlagen, dass man den in der Hitze beständigsten Alloisomeren den gewöhnlichen Namen giebt; während man die andere Säure dadurch bezeichnet, dass Allo- dem Namen der weniger beständigen Verbindung vorgesetzt wird. Der Vortheil dieser Bezeichnungsweise liegt darin, dass man Eigenschaften mit dem Namen verbindet, sowie gleichzeitig die Art der Isomerie erkannt wird. Man muss aber wieder unterscheiden, ob Allo- vor oder nach dem griechischen Buchstaben gesetzt wird. Im letzten Fall ist gleichzeitig die Bedeutung verbunden, dass man entweder durch Reduction bewiesen hat oder durch andere schwerwiegende Gründe anzunehmen glaubt, dass die Verbindung wirklich ein Derivat einer Allo-Verbindung ist. Demnach wird z. B. die bei 94° schmelzende Chlorkrotonsäure, die beim Erhitzen in die bei 59° schmelzende Alloisomerie übergeht, als Allo-β-Chlorkrotonsäure bezeichnet, während die niedriger schmelzende Säure, da sie zu Allokrotonsäure reducirt werden kann, β-Chlorallokrotonsäure genannt wird. (A. M.)

[2]) Es erübrigt nur noch die Forrer'sche Chlorzimmtsäure zu classificiren. Nimmt man die Erlenmeyer'sche Constitution der Phenylchlormilchsäure an, so sollte die Säure eine α-Chlorzimmtsäure sein, die mit der bei 137° schmelzenden Säure identisch sein müsste. Allein es bedarf dies eines experimentellen Beweises, und wir beabsichtigen diese Chlorzimmtsäure von neuem darzustellen und mit der Tust'schen Säure zu vergleichen.

Die Bildung von zwei alloisomerischen Chlorzimmtsäuren durch Addition von Salzsäure zu Phenylpropiolsäure ist wieder eine Thatsache, die sich nicht ungezwungen durch die van't Hoff'sche Hypothese erklären lässt.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XXXIII. Zur Frage nach der Constitution des Benzols;

von

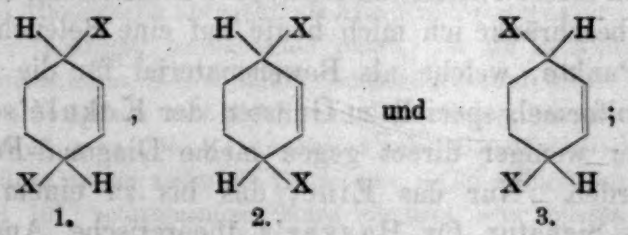
Ad. Claus.

In einer kürzlich erschienenen zweiten Abhandlung[1]) über die Reduction der Terephtalsäure hat A. Baeyer neuere Untersuchungen beschrieben, aus denen er eine ganz andere Anschauung über den Verlauf der Wasserstoffaddition bei der Bildung der Hydroterephtalsäuren ableitet, als in seiner ersten Abhandlung[2]) entwickelt war; aus dieser neueren Anschauung sind dann weiter Schlüsse über die Constitution des Benzols abgeleitet, welche ebenfalls im directen Gegensatz zu den in der ersten Mittheilung gezogenen Schlussfolgerungen stehen und namentlich die dort widerlegte und als unhaltbar nachgewiesene Kekulé'sche Benzolformel wieder in den Vordergrund zu stellen versuchen.

Da Baeyer seine experimentellen Untersuchungen über die Hydroterephtalsäuren und ihre Beziehungen, oder wenigstens die Veröffentlichung dieser Untersuchungen (v. S. 260) offenbar noch nicht abgeschlossen hat, so kann es nicht in meiner Absicht liegen, schon jetzt auf eine ausführliche Diskussion dieses Theiles von Baeyer's Abhandlung einzugehen, vielmehr beschränke ich mich heute auf eine Beleuchtung derjenigen Punkte, welche als Beweismaterial für die Ableitung der Benzolformel, speciell zu Gunsten der Kekulé'schen, also mehr oder weniger direct gegen meine Diagonal-Formel benutzt werden. Nur das Eine, das bis zu einem gewissen Grad als Signatur für Baeyer's theoretische Auseinandersetzung gelten kann, muss hier mit aller Entschiedenheit hervorgehoben werden, nämlich: dass seine Hauptschlussfolgerungen über die Constitutionsverhältnisse der Hydroterephtalsäuren,

[1]) Ann. Chem. 251, 257.
[2]) Das. 245, 103.

wie sich bei genauerer Betrachtung nicht verkennen lässt, sich zum guten Theil im Kreise bewegen; denn wenn man S. 257 z. B. liesst, dass die mit gesperrter Schrift gedruckten Schlüsse, „dass die ungesättigten Hydroterephtalsäuren ausser den einfachen nur doppelte Bindungen enthalten, . . . dass ihre Isomerien also theils durch die Stellung der doppelten Bindungen, theils durch relative geometrische Isomerie bedingt sind und daher 10 verschiedene Formen als möglich erscheinen lassen" — aus dem bis ins kleinste Detail mit dem Verhalten von Säuren der Fettreihe übereinstimmenden Verhalten der 10 untersuchten Säuren gefolgert seien, — ich sage, wenn man dieses liest und nun dem gegenüber S. 264 für die neuerdings als erste Reductionsprodukte aufgefundenen Dihydroterephtalsäuren, die durch ihre grosse Unbeständigkeit ausgezeichnet sind, den Schluss gezogen findet: „da ihre Isomerie nur als geometrische Isomerie zu erklären ist, so muss dieser Säure die Formel $\Delta^{2,5}$ zukommen" — so wird für einen unbefangenen Beurtheiler der *circulus vitiosus* nicht zu verkennen sein. Dazu kommt aber noch, dass die ganze Theorie Baeyer's von den 10 Formen der Hydroderivate der Terephtalsäure offenbar nicht richtig ist, denn unter Zugrundelegung der Baeyer'schen Annahmen betreffs der relativen geometrischen Isomerie — gegen deren allgemeine Anerkennung ich mich jedoch hiermit ausdrücklich verwahre — muss es für die Tetrahydrophtalsäure (Δ^2) offenbar folgende 3 verschiedene Formen geben:



da Fig. 2 und Fig. 3, wenn man überhaupt einmal mit geometrischen Beziehungen in dieser Weise rechnen will, doch auch als verschiedene Formen der Tetrahydroverbindung repräsentirend aufgefasst werden müssen. Es müsste demnach wenigstens 11 verschiedene Hydroterephtalsäuren geben; und

also auch der von Baeyer besonders hervorgehobene Umstand[1]), dass alle denkbaren Hydroterephtalsäuren wirklich dargestellt seien, trifft vor der Hand nicht zu! — Ein ähnlicher Rechenfehler bei der Speculation über die geometrische Isomerie scheint mir übrigens auch S. 305 vorzuliegen, wo Baeyer von der 2,3-Dibromhexahydroterephtalsäure zu bedenken giebt, dass von ihr nicht weniger als fünf (?!) geometrisch isomere Formen existiren könnten!

In Betreff der Constitution des Benzols sagt Baeyer zunächst im Allgemeinen (a. a. O. S. 285): „seine Untersuchung habe nur das einzige positive Ergebniss gehabt, dass die Formel von Claus mit drei Parabindungen unmöglich richtig sein könne". Ich muss gestehen, diesem Satz kann ich keinen andern Sinn abgewinnen, als den einer geschickten Umschreibung des Zugeständnisses, dass die Untersuchung in dieser Beziehung überhaupt gar kein positives Ergebniss gezeitigt hat! Denn dass die centralen Bindungen in meiner Diagonalformel nicht als einfache Parabindungen anzusehen sind, dass es also eine Benzolformel von Claus in dem Sinne, wie sie Baeyer widerlegt haben will, überhaupt nicht giebt, das glaube ich, abgesehen von früheren Auseinandersetzungen[2]), in meiner vor etwa Jahresfrist[3]) ausführlich gegebenen Definition der „Diagonalformel mit centraler Bindung" klar genug dargelegt zu haben! Das weiss ja aber Baeyer offenbar auch ganz genau, denn er fährt S. 285, direct an den eben citirten Satz anschliessend, fort: „Lässt man es mit Claus dahingestellt, ob bei der Sprengung einer Parabindung die beiden andern in doppelte Bindungen übergehen, so kommt man zu einer Vorstellung vom Benzol, welche mit der durch die centrische Formel ausgedrückten identisch ist." So schmeichelhaft es für mich sein könnte, dass Baeyer hier selbst zugiebt, dass an seiner neuen Benzolformel eigentlich nichts neu ist, als die Bezeichnung „centrisch" statt der von mir eingeführten Bezeichnung „central", so entschieden muss ich mich

---

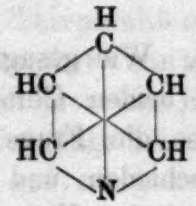
[1]) Ann. Chem. 251, 262.
[2]) Ber. 15, 1407 ff.; 20, 1423 ff.
[3]) Dies. Journ. [2] 37, 455.

gegen die Unterstellung verwahren, dass meine „Vorstellung vom Benzol“ mit derjenigen Baeyer's identisch wäre, so lange dieser davon redet, „dass die 6 Kohlenstoffvalenzen sich sättigen, ohne dadurch Verkettungen zu bewirken!“

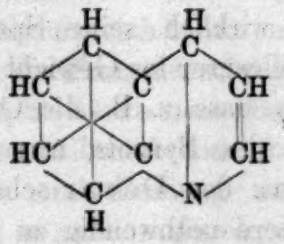
Allerdings werden auch nach meiner Auffassung durch die Sättigung der 6 centralen Kohlenstoffvalenzen im Benzol nicht drei gewöhnliche einfache Bindungen bewirkt, von denen jede sich ausschliesslich und separat auf zwei bestimmte Kohlenstoffatome erstreckt; vielmehr vermitteln diese 6 centralen Valenzen durch ihre gemeinsame gegenseitige Sättigung eine gemeinschaftliche Verkettung aller 6 Kohlenstoffatome des Benzols, welche durch das centrale Zusammentreffen der 6 Anziehungen im Mittelpunkt bedingt ist, und welche in 3 Phasen durch jedesmalige Entwicklung von 2 Valenzen zur Bindung neu hinzutretender Atome nach und nach aufgehoben werden kann, ohne dass die dabei zur Geltung kommenden Valenzpaare gerade immer paraständigen Kohlenstoffatomen angehören müssen. Mit dieser Vorstellung von der Structur des Benzols unter Hinzunahme, dass nach Lösung zweier centraler Valenzen die centrale Bindung der restirenden 4 Valenzen in andere Bindungsformen übergehen kann, so dass sowohl doppeltperiphere, wie auch einfache Parabindungen entstehen können, lassen sich alle bis jetzt bekannten Thatsachen in der einfachsten Weise erklären, ohne dass unseren chemischen Begriffen irgendwie Zwang angethan, oder eine Unklarheit in sie hineingebracht wird; demgegenüber aber eine Sättigung von Valenzen anzunehmen, ohne dass dadurch eine Bindung, eine Verkettung der Atome, welchen diese Valenzen angehören, bewirkt wird, das heisst meines Bedünkens, unseren heutigen chemischen Begriffen nicht nur, sondern jedem chemischen Denken mehr als Zwang anthun. Es heisst doch in der That nichts anderes, als eine chemische Thätigkeit annehmen, die in allem anderen nur nicht in einer chemischen Thätigkeit besteht.

Auch die Dewar'sche Formel hat Baeyer in seine Betrachtungen ziehen zu müssen geglaubt und er kommt zu dem überraschenden Schluss, „dass man dem Benzol mit demselben

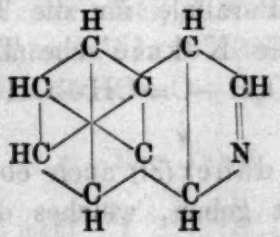
Recht die Dewar'sche Formel zuschreiben könne, wie dem Pyridin." Was die Constitution des Pyridins anbetrifft, so bin ich allerdings der Meinung, dass ihm nicht die Dewar'sche Formel, sondern die Diagonalformel mit centraler Bindung:



zukommt, und in einer nächstens erscheinenden Mittheilung werde ich Thatsachen anführen, die es direct unwahrscheinlich machen, dass das Pyridin dem Chinolin, dessen Stickstoffbindung nach dem Schema:

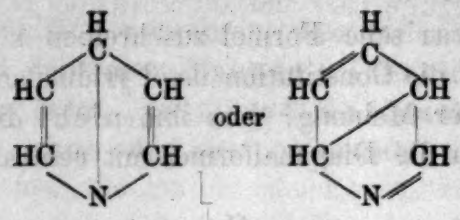


also entsprechend der Dewar'schen Pyridinformel, wohl zuerst von mir[1]) angenommen wurde, analog aufzufassen ist. Uebrigens würde man, nachdem das Isochinolin bekannt geworden ist, dem doch unzweifelhaft die Structurformel:



zugeschrieben werden muss, in Verlegenheit kommen, mit welchem der beiden Chinoline man das Pyridin für wirklich analog ansprechen und welche der beiden Formeln:

[1]) Vergl. Ber. 17, 1283.



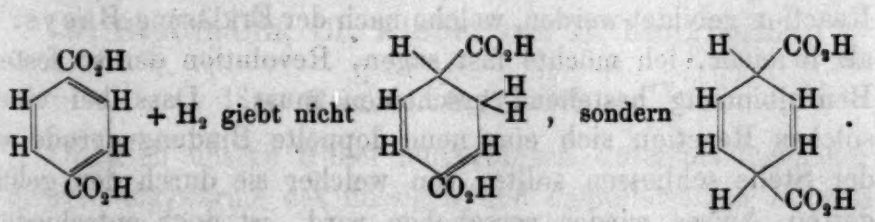
man ihm zuerkennen soll. Wie gesagt, ich glaube, dass das Pyridin mit keinem der beiden Chinoline analog construirt ist. Immerhin aber muss die Frage nach der Constitution des Pyridins als unentschieden und discutirbar bezeichnet werden, und die Dewar'sche Formel für das Pyridin ist durchaus noch nicht widerlegt. Wie man aber heute noch die Dewar'sche Formel für das Benzol ernsthaft wieder in Betracht ziehen kann, weil eine, in ihrer Erklärung aber doch noch recht fragwürdige, Reaction durch sie eine einfache Erklärung finden kann, das ist für mich unerfindlich. Oder sollten für Baeyer wirklich seine Speculationen über die Hydroterephtalsäure schwerer ins Gewicht fallen, wie die fundamentalen Thatsachen, dass z. B. die Orthoderivate, ebenso wie die Paraderivate des Benzols nur je in einer Form existiren, während aus der Dewar'schen Formel für diese Derivate je zwei Isomere nothwendig zu folgern sind?

Um die Kekulè'sche Formel für die Erklärung des Hydrirungsvorganges der Terephtalsäure zugänglich zu machen, d. h. um die Bildung der $\Delta^{2,5}$ Dihydrosäure nach Kekulé's Theorie ohne Schwierigkeit erklären zu können, zieht Baeyer die Muconsäure als Parallele für die Terephtalsäure heran; er sagt (S. 287): „Die Kekulé'sche Terephtalsäure enthält dieselbe Gruppe: $CO_2H—C=CH—CH=C—CO_2H$ wie die

Muconsäure, sie wird daher (?!) auch ebenso wie die letztere ein Reductionsprodukt geben, welches die doppelte Bindung zwischen den $\beta\beta'$-Kohlenstoffatomen enthält". Ja, aber wie so denn? Hat denn nicht Baeyer auf derselben Seite, nur einige Zeilen vorher, ausdrücklich hervorgehoben, dass für das Benzol, ebenso wie für das Phenanthren, ausser der Ringschliessung zugleich auch ein anderer uns unbekannter Umstand massgebend sei, der das Verhalten

der doppelten Bindungen beeinflusse, z. B. ihre Beständigkeit gegen Permanganat bedinge? Gilt denn das nun für die Terephtalsäure nicht mehr? Oder muss für die Muconsäure, der die Ringschliessung doch sicher fehlt, auch so ein unbekannter Umstand angenommen werden, der sie als Muster für das Verhalten der Terephtalsäure aufzustellen, gestattet? Auf wie schwachen Füssen aber diese ganze Deduction Baeyer's steht, das zeigt sich erst in voller Klarheit, wenn ich darauf hinweise, dass wir die Vorgänge bei der Reduction der Muconsäure überhaupt noch gar nicht kennen, sondern dass die Reaction, auf die sich Baeyer bezieht, mit der Dichlormuconsäure ausgeführt, also gar nicht ein einfacher Additionsvorgang ist und schon aus diesem Grund allein mit der unter ganz anderen Verhältnissen verlaufenden Hydrirung der Terephtalsäure nicht in Parallele gestellt werden kann.

Doch wie verhält es sich denn nun eigentlich mit der Erklärung, welche die Kekulé'sche Formel für die Bildung der $\Delta^{2,5}$ Dihydroterephtalsäure nach Baeyer ohne Schwierigkeit geben soll? Danach besteht der Additionsvorgang nicht einfach darin, dass eine Bindung zwischen 2 Kohlenstoffatomen gelöst und an die dadurch disponibel gewordenen Valenzen die addirten Wasserstoffatome gebunden werden, sondern, wie Baeyer S. 278 sagt, „dieser Vorgang lässt sich nur so erklären, dass beide doppelte Bindungen gleichzeitig angegriffen werden, indem sich je ein Wasserstoffatom mit den beiden α-Kohlenstoffatomen verbindet, und die beiden frei gewordenen Valenzen der zwei β-Kohlenstoffatome zu einer neuen doppelten Bindung in der Δ^2 Stellung zusammentreten;" wie folgende Formeln erläutern:



Diese Worte sind allerdings von Baeyer speciell für die Hydrirung der $\Delta^{1,3}$-Dihydrosäure zu Δ^2-Tetrahydrosäure gebraucht, allein sie müssen ebenso für die ganz analoge erste

Hydrirung der Terephtalsäure zu $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure gelten. Ein Grund dafür, warum diese, wie Baeyer selbst sagt, „sehr merkwürdige“ Umlagerung der doppelten Bindung im einen oder dem andern Fall eintritt, findet sich in Baeyer's Abhandlung nirgends angedeutet. Die von ihm angezogene Analogie mit der Reduction der Dichlormuconsäure (S. 279) kann nicht zugegeben werden, denn bei dieser Säure kann (resp. muss) offenbar der eigenthümliche Verlauf der Reduction durch die gleichzeitige Eliminirung der Chloratome bedingt erscheinen.

Nun sehen wir also von diesem Mangel der Begründung ab! Nach der Kekulé'schen Theorie muss zur Ableitung der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure als erstes Reductionsproduct der Terephtalsäure eine solche Umlagerung der doppelten Bindung angenommen werden, und man sollte nun doch wenigstens erwarten, dass, wenn man sich in diese sehr hypothetische Hypothese ergeben hat, wenigstens die weiteren Thatsachen keine Widersprüche mehr entwickeln würden. Man sollte vor Allem erwarten, dass die, in Folge einer solchen Umwälzung der innern Bindungsverhältnisse des Benzolkernes geschaffene, Bindungsform eine bis zu einem gewissen Grade stabile sei, dass also die dabei entstandene $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure, wenn auch nicht gerade die constanteste, so doch immerhin eine ziemlich beständige Verbindung repräsentiren sollte. Thatsächlich trifft aber nach den eigenen Angaben Baeyer's genau das Gegentheil zu. Schon Kochen mit Wasser genügt, um beide Formen der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure in Isomere mit anderer Bindung des Kohlenstoffkernes umzulagern. Und diese $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure, deren Kohlenstoffkern durch das eminent labile Gleichgewicht seiner Bindungsform ausgezeichnet ist, soll bei einer Reaction gebildet werden, welche nach der Erklärung Baeyer's als in einer, ich möchte fast sagen, Revolution der so festen Benzolbindung bestehend erscheinen muss?! Dass bei einer solchen Reaction sich eine neue doppelte Bindung gerade an der Stelle schliessen sollte, von welcher sie durch den gelindesten Anlass wieder verschoben wird, ist doch entschieden mehr als unwahrscheinlich.

Aehnliche innere Unwahrscheinlichkeiten und Widersprüche liessen sich noch für manche Punkte der Speculationen Baeyer's

mit gleicher Leichtigkeit nachweisen, doch ich denke, die vorstehenden kurzen Erörterungen werden genügen, um zu zeigen, dass die Kekulé'sche Formel durchaus keinen einfachen, klaren Ausdruck für die Reductionsvorgänge der Terephtalsäure gewährt, auch wenn man die neueren Annahmen Baeyer's über die Stellung der Wasserstoffatome in den einzelnen Hydroderivaten der Terephtalsäure rückhaltlos als richtig anerkennt. In wie weit das Letztere aber gerechtfertigt ist, und inwiefern sich mit Zugrundelegung meiner Diagonalformel mit dem Begriff der centralen Bindung für die Auffassung mancher der von Baeyer beschriebenen, interessanten Verbindungen ganz andere Gesichtspunkte entwickeln, darauf näher einzugehen, muss ich mir vorbehalten, bis die Veröffentlichungen Baeyer's über seine experimentellen Untersuchungen in dieser Richtung abgeschlossen sein werden.

Freiburg i. B., Juni 1889.

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Siebzehnte Abhandlung.

Ueber die Verbrennungswärme des Benzols und anderer Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe

von

F. Stohmann, Cl. Kleber und H. Langbein.

1. Benzol. C_6H_6. 78.

Obgleich unsere früher ausgeführten Untersuchungen der Verbrennungswärme des flüssigen und dampfförmigen Benzols (Abh. VI[1]) sowohl unter sich, wie auch mit den von Berthelot und mit den von Thomsen, im Jahre 1882, angestellten

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 241.

Beobachtungen übereinstimmende Werthe ergeben hatten[1]), so sahen wir uns doch veranlasst, noch neue Bestimmungen vorzunehmen, da Herr Thomsen die Richtigkeit unserer Zahlen angefochten hatte und auch von anderer Seite[2]) das Wünschenswerthe neuer Messungen hervorgehoben war.

Das zu diesen Versuchen bestimmte Benzol war aus von Kahlbaum bezogenem thiophenfreiem Material dargestellt. Dasselbe wurde abgekühlt, bis es etwa zur Hälfte erstarrt war. Der flüssig gebliebene Antheil wurde von den Krystallen abgegossen und durch Abtropfenlassen soweit wie möglich von denselben getrennt. Die Krystalle wurden geschmolzen, wieder theilweise zum Erstarren gebracht, der flüssige Antheil abgesondert und dieses mehrfach wiederholt.

Die Verbrennungen wurden hier, wie bei allen folgenden Bestimmungen, sofern nichts Anderes erwähnt ist, in der Berthelot'schen Bombe in bis zu einer Spannung von 24 Atm. verdichtetem Sauerstoff ausgeführt. Hinsichtlich des benutzten Apparates und der Methode sei auf Abhandlung XVI[3]) verwiesen.

Um eine so leicht flüchtige Flüssigkeit genau abwägen zu können und um jeden Verlust von Benzoldampf während der Verdichtung des Sauerstoffs auszuschliessen, wurde das Benzol in einem äusserst dünnwandigen Glaskügelchen eingeschmolzen und dieses, nach der Verdichtung des Sauerstoffs und nach Abschluss des Ventils, durch eine kurze Erschütterung der Bombe zertrümmert. Es war bei diesem Verfahren allerdings zu befürchten, dass bei dem gewaltsamem Drucke, welcher im Augenblicke der Verbrennung im Innern der Bombe herrscht, das Platinfutter des Apparates durch die Glassplitter beschädigt werden könne. Von der Grundlosigkeit dieser Befürchtung haben wir uns jedoch überzeugt. Macht man die Glaskügelchen genügend dünn, so bleibt die Platinfläche im Innern des Apparates vollständig unversehrt und es lässt sich, selbst bei schärfster Untersuchung nicht die geringste Schramme daran wahrnehmen. Da gegen dieses Verfahren ein Einwurf erhoben werden könnte, so sei auch dieser hier gleich widerlegt. Man könnte sagen,

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 35, 140.
[2]) Ber. 19, Ref., 478.
[3]) Dies. Journ. [2] 39, 503.

das zartwandige Glaskügelchen werde während des Einpumpens des Sauerstoffes bereits zerdrückt, und es könne ein Theil des Benzoldampfes während des Rückganges des Pumpenkolbens in das glühende Kupferrohr, welches sich zwischen der Bombe und der Compressionspumpe befindet, gelangen und hier verbrannt werden. Allein dies findet nicht statt. Das Glaskügelchen wird nicht zerdrückt, sondern es bleibt bis zu seiner absichtlich herbeigeführten Zertrümmerung intact. Hiervon kann man sich leicht durch das Gehör überzeugen, da die Zertrümmerung ein ganz eigenthümliches klirrendes Geräusch hervorruft.

Zu berücksichtigen ist bei dieser Art der Bestimmung, dass bei derselben ein Gemisch von flüssigem und dampfförmigem Benzol verbrannt wird. Diesem ist jedoch leicht Rechnung zu tragen. Der Innenraum unserer Bombe beträgt 294 Ccm.; 1 Lit. Benzoldampf von 16° wiegt 3,300 Grm.; die Tension des Benzoldampfes bei 16° ist 60 Mm.; folglich fasst unsere Bombe 0,0766 Grm. gesättigten Benzoldampf; die Verdampfungswärme des Benzols beträgt für die hier in Betracht kommende Temperatur[1]) −8823 cal. für das Molekül, folglich ist an der gefundenen Verbrennungswärme eine Correction von:

$$0{,}0766 \cdot \frac{8823}{78} = -8{,}7 \text{ cal.}$$

anzubringen.

Bei dem hohen Drucke von 24 Atm. verbrennt das Benzol im allgemeinen leicht und vollständig. Nur bietet die Verbrennung mitunter dadurch eine Schwierigkeit, die wir bei keinem anderen Körper beobachtet haben, dass sich geringe Mengen von Kohlenstoff als Russ abscheiden. Solche Verbrennungen, bei welchen sich nach dem Versuche auch nur die leiseste Spur von Russ in der Bombe vorfand, haben wir unberücksichtigt gelassen.

Die Verbrennungen ergaben folgende Resultate:

Versuch 1: 0,9091 Grm. Benzol.
Wasserwerth des Calorimeters 2500 Grm.

v = 0,64 pp.
v' = −0,16 pp.
r = 96,8 pp.
r' = 365,8 pp.

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **33**, 257.

$$\sum_{1}^{n-1} \vartheta r = 1180 \text{ pp.}$$

$$n = 5$$

$$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2} = 232 \text{ pp.}$$

$$\Sigma \Delta t = +0{,}2 \text{ pp.}$$

ϑ_n = 366,2 pp	= 17,4307 °[1])	
ϑ_1 = 98,4 „	= 13,7896 °	
Differenz	= 3,6411 °	
$+\Sigma \Delta t$ 0,2 pp	= 0,0027 °	
Producirte Wärme	= 3,6438 ° . 2500 =	9109,5 cal.
Correctionen: für Benzoldampf	= 8,7 cal.	
„ „ Eisen	= 9,1 „	
„ „ Salpetersäure	= 12,7 „	30,5 „
0,9091 Grm. Benzol	=	9079,0 cal.
1 „ Benzol	= 9987 cal.	
1 Mol. Benzol	= 779,0 Cal.	

Versuch 2: 0,6504 Grm. Benzol.
Wasserwerth des Calorimeters 2500 Grm.

$$v = 0{,}62 \text{ pp.}$$

$$v' = +0{,}12 \text{ pp.}$$

$$r = 99{,}2 \text{ pp.}$$

$$r' = 293{,}6 \text{ pp.}$$

$$\sum_{1}^{n-1} \vartheta r = 954 \text{ pp.}$$

$$n = 5$$

$$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2} = 197 \text{ pp.}$$

$$\Sigma \Delta t = -0{,}8 \text{ pp.}$$

ϑ_n = 292,7 pp	= 16,4374 °	
ϑ_1 = 100,7 „	= 13,8210 °	
Differenz	= 2,6164 °	
$-\Sigma \Delta t$ 0,8 pp	= 0,0109 °	
Producirte Wärme	= 2,6055 ° . 2500 =	6514 cal.
Correctionen: für Benzoldampf	= 8,7 cal.	
„ „ Eisen	= 9,1 „	
„ „ Salpetersäure	= 12,7 „	30,5 „
0,6504 Grm. Benzol	=	6483,5 cal.
1 „ Benzol	= 9968 cal.	
1 Mol. Benzol	= 777,5 Cal.	

[1]) Wenn wir hier und in den späteren Belegen die Temperaturangaben bis auf die vierte Decimale anführen, so geschieht es, um die Originalzahlen, mit denen wir gerechnet haben, so wie sie unserer Interpolationstabelle entnommen sind, zu geben. Wir hätten schon hier eine

Im Mittel beider Bestimmungen haben wir daher 778,25 Cal. für constantes Volum und dies ergiebt für constanten Druck 779,2 Cal.

In unseren früheren Arbeiten hatten wir 779,5 Cal. gefunden. Darnach sind weitere Messungen wohl nicht mehr erforderlich, um den Wärmewerth des Benzols festzustellen, und wir werden künftig unsere frühere Zahl unverändert beibehalten.

2. Die festen Homologen des Benzols.

In einer früheren Untersuchung (Abh. XII[1]) haben wir den Wärmewerth der flüssigen Homologen des Benzols, den des Toluols, der drei Xylole, des Mesitylens und des Cymols zu ermitteln gesucht und dieselben durch directe Beobachtung und ausserdem durch Rechnung aus anderweit gefundenen Werthen abgeleitet.[2])

Inzwischen sind die festen Homologen des Benzols, das Durol, das Penta- und des Hexamethylbenzol leichter zugängig geworden. Wir erhielten dieselben in schönen, farblosen Krystallen aus der chemischen Fabrik von Langfeld in Bramow bei Rostock. Der Schmelzpunkt des Durols lag zwischen 79° und 80°, der des Pentamethylbenzols bei 51,5°. Beide konnten daher als rein gelten. Das Hexamethylbenzol war nicht ohne Weiteres verwendbar. Es wurde zunächst, unter Beseitigung des zuerst übergehenden Antheiles, im Wasserdampfstrome destillirt und dann mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Nach dieser Reinigung bildete es farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 164° lag.

Abrundung eintreten lassen können, haben jedoch vorgezogen, dieselbe immer erst am Endresultate anzubringen, und berechnen die molekulare Verbrennungswärme daher stets in grossen Calorien. Wir sind uns wohl bewusst, dass, selbst bei diesen, die erste Decimale nur durch die verhältnissmässig grosse Zahl von Beobachtungen, welche meist angestellt sind, eine relative Bedeutung erhält.

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 40.

[2]) In der letzten Zeile der betreffenden Abhandlung ist beim Drucke ein Schreibfehler übersehen worden. Es muss, wie sich aus dem Vorhergegangenen von selbst ergiebt, an Stelle des Wortes „ersteren“ heissen „letzteren“.

a) Durol, symmetrisches Tetramethylbenzol.
$C_6H_2(CH_3)_4$ (1. 2. 4. 5.) oder $C_{10}H_{14}$. 134.

Die Beobachtungen ergaben folgende Werthe:

		1	2	3	4
Substanz	Grm.	1,0085	0,8019	0,8425	0,8231
v	pp.	0,52	0,32	0,48	0,52
v'	pp.	−0,36	−0,24	−0,26	−0,21
r	pp.	174,6	200,5	189,5	107,0
r'	pp.	482,9	446,1	448,4	359,1
$\sum_1^{n-1} \vartheta r$	pp.	1596	1513	1502	1491
n		5	5	5	5
$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2}$	pp.	330	324	320	234
$\Sigma \Delta t$	pp.	+0,9	+0,7	+0,6	+0,5
ϑ_n (corr.)	Grad	19,0393	18,5275	18,5576	17,3564
ϑ_1	Grad	14,8444	15,1912	15,0467	13,9249
$(\vartheta_n - \vartheta_1)$ 2500	cal.	10487,3	8340,8	8777,3	8578,8
Correct. für Eisen	cal.	9,1	9,1	9,1	9,1
„ „ HNO_3	cal.	13,7	6,4	13,6	9,7

Wärmewerth des Durols:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	10376,3 . . .	1390,4	
2.	10381,2 . . .	1391,1	
3.	10391,2 . . .	1392,4	
4.	10399,6 . . .	1393,6	
Mittel	10387,1 . . .	1391,9	für constantes Volum
		1393,9	für constanten Druck.
Bildungswärme[1]) . . .		+29,1.	

b) Pentamethylbenzol.
$C_6H(CH_3)_5$ oder $C_{11}H_{16}$. 148.

Die Beobachtungen ergaben folgende Werthe:

[1]) C = 94; H_2 = 69.

		1	2	3
Substanz	Grm.	0,9702	0,8663	0,8962
v	pp.	0,50	0,45	0,65
v'	pp.	−0,36	−0,36	−0,20
τ	pp.	205,1	220,0	133,4
τ'	pp.	504,2	487,3	411,4
$\sum_1^{n-1} \vartheta r$	pp.	2164	2137	1737
n		6	6	6
$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2}$	pp.	356	355	273
$\Sigma \Delta t$	pp.	+1,2	+1,3	+0,4
ϑ_n (corr.)	Grad	19,3367	19,1054	18,0534
ϑ_1	Grad	15,2592	15,4628	14,2892
$(\vartheta_n - \vartheta_1)$ 2500	cal.	10193,8	9106,5	9410,5
Correct. für Eisen	cal.	9,1	9,1	9,1
„ „ HNO_3	cal.	9,9	10,0	10,2

Wärmewerth des Pentamethylbenzols:

	pro Grm. cal.		pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	10487,3	. . .	1552,1	
2.	10489,8	. . .	1552,4	
3.	10479,0	. . .	1550,9	
Mittel	10485,4	. . .	1551,8	für constantes Volum
			1554,1	für constanten Druck.
Bildungswärme		. . .	+31,9.	

c) Hexamethylbenzol.

$C_6(CH_3)_6$ oder $C_{12}H_{18}$. 162.

		1	2	3
Substanz	Grm.	0,8398	1,0119	1,0100
v	pp.	0,56	0,32	0,60
v'	pp.	−0,12	−0,53	−0,36
τ	pp.	91,7	177,6	206,5
τ'	pp.	354	490,7	519
$\sum_1^{n-1} \vartheta r$	pp.	1131	1619	2239
n	pp.	5	5	5
$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2}$	pp.	224	335	364

		1	2	3
$\Sigma \Delta t$	pp.	+0,1	+1,9	+1,2
ϑ_n (corr.)	Grad	17,2724	19,1563	19,5539
ϑ_1	Grad	13,7173	14,8785	15,2824
$(\vartheta_n - \vartheta_1)$ 2500	cal.	8887,8	10694,5	10678,7
Correct. f. Eisen	cal.	9,1	9,1	9,1
„ f. HNO_3	cal.	9,9	13,8	11,9

Wärmewerth des Hexamethylbenzols:

	pro Grm. cal.	pro Mol. Cal.	
1.	10560,6 . . .	1710,8	
2.	10546,1 . . .	1708,5	
3.	10552,2 . . .	1709,5	
Mittel	10552,9 . . .	1709,6	für constantes Volum
		1712,2	für constanten Druck
	Bildungswärme	+36,8	

Vergleichen wir die Wärmewerthe dieser drei Methylbenzole mit dem des festen Benzols, so ergiebt sich folgende Reihe:

		Differenz:
Benzol, fest[1])	777,3 Cal.	—
Tetramethylbenzol . . .	1393,9 „	154,2 × 4
Pentamethylbenzol . . .	1554,1 „	155,4 × 5
Hexamethylbenzol . . .	1712,2 „	155,8 × 6

Mit dem Eintritt jeder Methylgruppe erhöht sich daher die Verbrennungswärme um 155,1 Cal.

Die Bildungswärmen der betreffenden Verbindungen sind:

		Differenz:
Benzol, fest	− 6,3 Cal.	—
Tetramethylbenzol . . .	+29,1 „	8,9 × 4
Pentamethylbenzol . . .	+31,9 „	7,6 × 5
Hexamethylbenzol . . .	+36,8 „	7,2 × 6

Oder die Bildungswärme wird durch den Eintritt jeder Methylgruppe um durchschnittlich 7,9 Cal. erhöhet.

3. Diphenyl.

$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}$ oder $C_{12}H_{10}$. 154.

Das Diphenyl ist von Berthelot und Vieille[2]) verbrannt Sie bedienten sich zwei verschiedener Präparate, von denen

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 257.
[2]) Ann. Chim. Phys. [6] **10**, 448.

das erste, 1867 dargestellte, im Mittel von drei Bestimmungen 1498,9 Cal., das zweite, von neuerer Darstellung, ebenfalls im Mittel von drei Bestimmungen, 1510,1 Cal., beide Zahlen auf constanten Druck reducirt, ergab. Berthelot und Vieille halten die letztere Zahl, weil sie unter Verwendung eines reineren Materiales erhalten wurde, für die richtigere.

Ganz bestimmte Gründe, auf welche wir unten zurückkommen werden, lassen uns jedoch vermuthen, dass die letztere Zahl um etwas zu hoch sei. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, haben wir neue Bestimmungen vorgenommen. Wir bedienten uns eines prachtvoll krystallisirten Präparates von Trommsdorff, dessen Schmelzpunkt genau bei 70,5° lag (Vers. 1—4). Da die Resultate der Beobachtungen die Höhe der zweiten Zahl von Berthelot und Vieille bei weitem nicht erreichten und sogar noch um etwas unter der ersten Zahl dieser Forscher blieben, so wurde das Präparat noch einige Mal aus Alkohol umkrystallisirt, um etwa vorhandene Verunreinigungen zu entfernen. Es wurde durch diese erneuten Krystallisationen jedoch weder der Schmelzpunkt, noch der Wärmewerth (Versuch 5—9) verändert, so dass wir annehmen dürfen, schon bei den ersten Versuchen ein reines Präparat in Händen gehabt zu haben.

Unsere Beobachtungen ergaben folgende Werthe:

		1	2	3	4
Substanz	Grm.	0,5578	0,5763	0,5396	0,4990
v	pp.	0,92	0,42	0,70	0,64
v'	pp.	+0,22	−0,22	0	0
r	pp.	74,1	191,8	232,9	242,5
r'	pp.	237,7	356,3	389,8	387,6
$\sum_1^{n-1} \vartheta r$	pp.	1011	1624	1793	1781
n		6	6	6	6
$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2}$	pp.	157	275	312	316
$\Sigma \Delta t$	pp.	−1,5	+0,9	−0,35	−0,4
ϑ_n (corr.)	Grad	15,6566	17,3182	17,7440	17,7135
ϑ_1	Grad	13,4901	15,0754	15,6444	15,7723
$(\vartheta_n - \vartheta_1)$ 2500	cal.	5418,8	5607,0	5244,0	4853,0
Correct. für Eisen	cal.	9,1	9,1	9,1	9,1
„ „ HNO_3	cal.	7,8	9,8	9,0	9,0

		5	6	7	8	9
Substanz	Grm.	0,5775	0,6700	0,5376	0,8671	0,8728
v	pp.	0,50	0,52	0,58	0,70	0,52
v'	pp.	—0,14	—0,26	0	—0,27	—0,44
τ	pp.	268,3	256,9	217,9	192,4	215,7
τ'	pp.	435,1	448,7	373,9	441,2	464,1
$\sum_1^{n-1} \vartheta\tau$	pp.	2011	2035	1715	1955	2054
n		6	6	6	6	6
$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2}$	pp.	352	354	297	319	341
$\Sigma \Delta t$	pp.	+0,3	+0,85	—0,3	+0,85	+1,65
ϑ_n (corr.)	Grad	18,3690	18,5665	17,5300	18,4724	18,7940
ϑ_1	Grad	16,1200	15,9637	15,4357	15,0986	15,4045
$(\vartheta_n - \vartheta_1)$ 2500	cal.	5622,5	6507,0	5235,8	8434,5	8473,8
Correct. für Eisen	cal.	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1
„ „ HNO_3	cal.	7,8	9,4	7,2	11,8	10,2

Wärmewerth des Diphenyls:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	9684,3	1491,4	
2.	9696,5	1493,3	
3.	9684,8	1491,5	
4.	9689,9	1492,2	
5.	9706,7	1494,8	
6.	9684,4	1491,4	
7.	9708,9	1495,2	
8.	9703,1	1494,3	
9.	9686,6	1491,7	
Mittel	9693,9	1492,8	für constantes Volum
		1494,3	für constanten Druck.
	Bildungswärme	—19,8 Cal.	

Unsere Zahlen stimmen daher möglichst genau mit denen überein, welche Berthelot und Vieille bei der Untersuchung ihres ersten Präparates erhalten hatten.

Der Grund, welcher uns vermuthen liess, die zweite Zahl von Berthelot und Vieille sei um etwas zu hoch, ist folgender. Bei der Vergleichung der Verbrennungswärmen einer Reihe von Verbindungen mit solchen, die sich von jenen durch

Substitution eines Wasserstoffatomes durch eine Phenylgruppe unterscheiden, haben wir gefunden, wie in einer der nächsten Abhandlungen mitgetheilt werden wird, dass der Wärmewerth einer Verbindung durch diese Substitution um etwa 718 Cal. erhöht wird. Verglichen wir jedoch Benzol mit Diphenyl, unter Zugrundelegung der Zahl 1510,1 Cal., so ergab sich eine Differenz von 732,8 Cal., oder eine derartig grosse Abweichung, wie sie bei keiner anderen Verbindung beobachtet worden war.

Diphenyl lässt sich als ein Benzol betrachten, in welchem ein Wasserstoffatom durch Phenyl ersetzt ist:

$$\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right. - H + C_6H_5 = \left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right. .$$

Der Werth: $-H + C_6H_5$ ist daher:

Diphenyl	1494,3 Cal.
— Benzol, fest . . .	777,3 „
Differenz	717,0 Cal.

In derselben Beziehung, wie das feste Benzol zum Diphenyl, steht das Wasserstoffmolekül zum Benzoldampf. Da die Verbrennungswärme des Wasserstoffs = 69 Cal., so würde hiernach der Wärmewerth des Benzoldampfes 69+717=786 Cal. sein. Derselbe ist von uns früher[1]) zu 787,5 Cal. bestimmt worden.

Wenn, woran wohl nicht zu zweifeln ist, zwischen Benzoldampf und Diphenyldampf dieselben Beziehungen obwalten, wie zwischen beiden Körpern im festen Zustande, so ist der Wärmewerth des Diphenyldampfes 787,5+717,0=1504,5 Cal. Der Uebergang von Benzoldampf in Diphenyldampf und Wasserstoff erfolgt daher nach der Gleichung:

$$2C_6H_6\ (\text{Dampf}) = C_{12}H_{10}\ (\text{Dampf}) + H_2 \cdots + 1{,}5\ \text{Cal.}$$
$$1575{,}0 \qquad 1504{,}5 \qquad + 69.$$

Der Process steht hiernach auf der Grenze der exothermischen und endothermischen, da die kleine Differenz von

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 257.

1,5 Cal. vollständig im Bereich der Beobachtungsfehler liegt. Berthelot berechnet für denselben Process —25 Cal. Nimmt man als Anfangsstadium der Umsetzung Benzoldampf, dagegen als Endstadium festes Diphenyl und Wasserstoffgas, so erhält man folgende Bildungsgleichung:

$$\underset{1575,0}{2C_6H_6\ (\text{Dampf})} = \underset{1494,3}{C_{12}H_{10}\ (\text{fest})} + \underset{69}{H_2} \cdots + 11,7\ \text{Cal.}$$

während Berthelot —13,1 Cal. berechnet.

Zu einem endothermen Process kommt man dagegen, von flüssigem Benzol ausgehend:

$$\underset{1559}{2C_6H_6\ (\text{flüssig})} = \underset{1494,3}{C_{12}H_{10}\ (\text{fest})} + \underset{69}{H_2} \cdots - 4,3\ \text{Cal.}$$

4. Naphtalin.

$C_{10}H_8$. 128.

In Früherem ist bereits von uns darauf hingewiesen, dass die vor einer Reihe von Jahren für das Naphtalin durch Verbrennen mit Kaliumchlorat gefundene Zahl[1]) höchst wahrscheinlich zu niedrig sei. Es sind deshalb neue Bestimmungen, zuerst durch Verbrennen im Sauerstoffstrome bei gewöhnlichem Drucke, ausgeführt. Dieselben ergaben folgende Resultate:

1.	1231,6 Cal.
2.	1232,5 „
3.	1229,8 „
4.	1230,2 „
5.	1231,1 „
6.	1232,1 „
Mittel	1231,2 Cal. für constanten Druck.

Dieselbe Probe, welche zu diesen Bestimmungen gedient hatte, ist von Hrn. Recoura[2]) im Berthelot'schen Laboratorium in der Bombe verbrannt und ergab im Mittel von 5 Bestimmungen 1241,2 Cal. für constanten Druck. Ausserdem liegen noch 14 andere Bestimmungen von Berthelot[3]) und Vieille, Recoura, Louguinine vor. Das Mittel aus diesen

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 295.
[2]) Ann. Chim. [6] **13**, 303.
[3]) Das. **10**, 442; **13**, 301, 322.

19 Bestimmungen beträgt 1242,0 Cal. für constanten Druck. Die höchste von diesen Forschern gefundene Zahl beträgt 1248,4 Cal., die niedrigste 1235,3 Cal.[1]) Die nicht ganz unbedeutende Abweichung, welche sich zwischen den hier und in Paris ausgeführten Beobachtungen findet, veranlasste uns, die Untersuchungen des Naphtalins wieder aufzunehmen und neue Verbrennungen in auf 24 Atm. Druck verdichtetem Sauerstoff zu machen.

Dazu wurde verwandt:

1. Dasselbe Material, das zu den oben angeführten Bestimmungen und zu den Verbrennungen des Hrn. Recoura gedient hatte. (Versuch 1—4).

2. Bei der Darstellung von Naphtalinsulfosäure aus käuflichem, reinem Naphtalin war ein ziemlich bedeutender Rückstand von nicht angegriffenem Naphtalin verblieben. Dieser lieferte bei ganz langsam ausgeführter Sublimation, während welcher das Gefäss nicht über 100° erhitzt wurde, prachtvolle, hellglänzende, farblose Krystalle, welche nochmals aus Alkohol umkrystallisirt wurden.

Die Versuche ergaben so übereinstimmende Werthe, dass die Materialien als identisch betrachtet werden können.

		1	2	3	4
Substanz	Grm.	0,7587	0,6238	0,7640	0,7627
v	pp.	0,60	0,38	0,68	0,56
v'	pp.	−0,16	−0,20	−0,20	−0,26
r	pp.	161,1	214,4	139,6	167,0
r'	pp.	377,5	391,8	356,9	384,3
$\sum_1^{n-1} \vartheta r$	pp.	1639	1760	1536	1660
n		6	6	6	6
$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2}$	pp.	272	304	249	277
$\Sigma \Delta t$	pp.	+0,32	+0,6	+0,4	+0,7
ϑ_n (corr.)	Grad	17,5917	17,7909	17,3182	17,6918
ϑ_1	Grad	14,6629	15,3815	14,3736	14,7419
$(\vartheta_n - \vartheta_1)$ 2500	cal.	7322,0	6023,5	7361,5	7374,8
Correct. f. Eisen	cal.	9,1	9,1	9,1	9,1
„ f. HNO_3	cal.	9,9	7,8	8,6	7,6

[1]) Vergl. Abh. XVI. Dies. Journ. [2] 39, 525.

		5	6	7	8
Substanz	Grm.	0,5159	0,5559	0,5832	0,6136
r	pp.	0,54	0,38	0,34	0,64
r'	pp.	0	−0,20	−0,32	−0,10
t	pp.	119,8	262,8	300,7	209,6
t'	pp.	267,5	420,7	466,1	385,7
$\sum_1^{n-1} \vartheta r$	pp.	1197	1939	2162	1735
n		6	6	6	6
$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2}$	pp.	194	343	384	299
$\Sigma \Delta t$	pp.	−0,25	+0,7	+1,25	+0,05
ϑ_n (corr)	Grad	16,0892	18,1897	18,8119	17,6965
ϑ_1	Grad	14,0998	16,0404	16,5570	15,3258
$(\vartheta_n - \vartheta_1)$ 2500	cal.	4973,5	5373,3	5637,3	5926,8
Correct. f. Eisen	cal.	9,1	9,1	9,1	9,1
„ f. HNO_3	cal.	5,9	11,2	6,8	7,2

Wärmewerth des Naphtalins:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	9625,7 . . .	1232,1
2.	9629,0 . . .	1232,5
3.	9612,3 . . .	1230,4
4.	9647,4 . . .	1234,9
5.	9611,3 . . .	1230,2
6.	9629,4 . . .	1232,6
7.	9638,9 . . .	1233,8
8.	9632,5 . . .	1223,0
Mittel	9628,3 . . .	1232,4 für constantes Volum
		1233,6 für constanten Druck.
	Bildungswärme	−17,6 Cal.

Der Mittelwerth der hier gefundenen Zahlen 1233,6 Cal. stimmt daher mit der durch Verbrennung nach der ganz abweichenden Methode ermittelten Zahl 1231,2 Cal. so gut wie vollständig überein, beide Zahlen verhalten sich wie 100 : 100,19. Dagegen beträgt die Differenz der nach gleicher Methode in Paris und hier ausgeführten Bestimmungen 9,6 Cal., oder es sind die Verhältnisszahlen 100 : 100,78. Auf welche Ursachen diese Differenzen zurückzuführen sind, darüber lässt sich nicht die geringste Vermuthung aussprechen.

Ist auch eine Abweichung von 0,8% in den absoluten Werthen eine kleine, kaum in Betracht kommende Grösse, so tritt sie doch sofort in ganz bedeutendem Umfange hervor, so bald diese Zahlen zur Ableitung anderer Werthe benutzt werden. Um ein Beispiel hierfür zu geben, so seien nur die Bildungswärmen mit einander verglichen. Es beträgt die Bildungswärme des Naphtalins nach

Berthelot . . . —26,0 Cal.
unseren Zahlen . . —17,6 „

Beide Zahlen verhalten sich wie 100:67,7.

5. Anthracen.
$C_{14}H_{10}$. 178.

Das Anthracen wurde synthetisch nach von Perger's Methode[1]) durch Reduction von Anthrachinon mit Zinkstaub in ammoniakalischer Flüssigkeit dargestellt. Das so gewonnene Anthracen wurde aus Benzol umkrystallisirt und bildete dann blauschimmernde Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 214° lag.

Unsere Beobachtungen ergaben folgende Werthe:

		1	2	3	4	5	6	7
Substanz	Grm.	0,5291	0,5274	0,5118	0,5459	0,7373	0,8967	0,8343
v	pp.	0,46	0,46	0,44	0,44	0,24	0,68	0,08
v'	pp.	—0,12	—0,14	—0,12	—0,16	—0,50	—0,25	—0,80
r	pp.	188,2	247,1	241,2	216,6	206,6	138,9	375,3
r'	pp.	337,5	395,7	386,0	370,4	409,9	390,7	602,0
$\sum_1^{n-1} \vartheta r$	pp.	1529	1827	1781	1694	1840	1279,4	2161
n		6	6	6	6	6	5	5
$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2}$	pp.	264	322	314	294	310	266	490
$\Sigma \Delta t$	pp.	+0,3	+0,4	+0,3	+0,5	+2,1	+0,4	+2,7
ϑ_n (corr.)	Grad	17,0523	17,8383	17,7054	17,4991	18,0831	17,7827	20,7276
ϑ_1	Grad	15,0276	15,8282	15,7478	15,4140	15,2721	14,3643	17,5554
$(\vartheta_n - \vartheta_1)$ 2500	cal.	5061,8	5008,0	4894,0	5212,8	7027,5	8546,0	7930,5
Corr. f. Eisen	cal.	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1
„ f. Salpeters.	cal.	8,0	8,2	8,6	10,2	9,4	9,8	9,4

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 137.

Wärmewerth des Anthracens:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	9534,5	1697,1	
2.	9495,6	1690,2	
3.	9527,7	1695,9	
4.	9513,7	1693,4	
5.	9506,3	1692,1	
6.	9509,4	1692,7	
7.	9483,4	1688,0	
Mittel	9510,1	1692,8	für constantes Volum
		1694,3	für constanten Druck.
	Bildungswärme	—33,3 Cal.	

Berthelot und Vieille[1]) haben in zwei Versuchen 9613,4 cal. und 9557,8 cal. pro Grm. gefunden und leiten daraus die Verbrennungswärme pro Mol. 1707,6 Cal. für constanten Druck und die Bildungswärme —46,6 Cal. ab. Wir haben daher in der Verbrennungs- und Bildungswärme eine Differenz von 13,3 Cal. Die Differenzen liegen wieder in derselben Richtung wie beim Naphtalin. Unsere Zahlen verhalten sich für die Verbrennungswärmen zu denen von Berthelot und Vieille wie 100:100,78.

Bei der Bildungswärme verhalten sich die Zahlen:

$$\frac{33,3}{46,6} = 100:71,5.$$

Also auch hier dieselben Abweichungen wie beim Naphtalin.

6. Phenanthren.

$C_{14}H_{10}$. 178.

Von Schuchardt bezogenes „reinstes“ Phenanthren wurde auf dem Filter mit grossen Mengen von Petroleumäther von 35° Wärme behandelt, bis etwa die Hälfte der Substanz in Lösung gegangen war. Es verblieb dabei ein stark gelb gefärbter Rückstand. Aus der Lösung krystallisirte beim Erkalten das Phenanthren in schneeweissen Blättchen, die mit kaltem Petroleumäther gewaschen wurden. Schmelzpunkt der Krystalle 100°.

---

[1]) Ann. Chim. [6] 10, 444.

Ergebnisse der Beobachtungen:

		1	2	3	4
Substanz	Grm.	0,8776	0,5591	0,5023	0,7675
v	pp.	0,44	0,36	0,38	0,24
v'	pp.	−0,50	−0,22	−0,20	−0,55
τ	pp.	307,4	345,0	350,8	229,7
τ'	pp.	549,9	501,5	491,9	442,1
$\sum_1^{n-1} \vartheta r$	pp.	2484	2349	2318	1549
n		6	6	6	6
$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2}$	pp.	430	424	422	338
$\Sigma \Delta t$	pp.	+1,9	+0,8	+0,7	+1,8
ϑ_n (corr.)	Grad	19,9850	19,2884	19,1550	18,5166
ϑ_1	Grad	16,6520	17,1578	17,2360	15,5847
$(\vartheta_n - \vartheta_1)$ 2500	cal.	8332,5	5326,5	4797,5	7329,8
Correct. f. Eisen	cal.	9,1	9,1	9,1	9,1
„ f. Salpeters.	cal.	9,0	7,6	7,2	9,2

		5	6	7	8
Substanz	Grm.	0,7736	0,8354	0,7904	0,7523
v	pp.	0,22	0,50	0,52	0,38
v'	pp.	−0,59	−0,40	−0,26	−0,34
τ	pp.	246,9	158,8	90,2	101,8
τ'	pp.	459,9	391,8	311,0	311,6
$\sum_1^{n-1} \vartheta r$	pp.	1624	1703	1320	1332,5
n		5	6	6	6
$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2}$	pp.	355	276	203	208
$\Sigma \Delta t$	pp.	+2,0	+1,5	+0,9	+1,3
ϑ_n (corr.)	Grad	18,7658	17,8098	16,7061	16,7223
ϑ_1	Grad	15,8186	14,6274	13,6954	13,8497
$(\vartheta_n - \vartheta_1)$ 2500	cal.	7368,0	7956,0	7526,8	7181,5
Correct. f. Eisen	cal.	9,1	9,1	9,1	9,1
„ f. Salpeters.	cal.	8,9	7,2	8,4	8,2

Wärmewerth des Phenanthrens:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	9474,0	1686,3
2.	9497,1	1690,5
3.	9518,6	1694,3

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
4.	9526,3	1695,7	
5.	9501,0	1691,2	
6.	9504,1	1691,7	
7.	9500,6	1691,1	
8.	9523,1	1695,1	
Mittel	9505,6	1692,0	für constantes Volum
		1693,5	für constanten Druck
	Bildungswärme	−32,5 Cal.	

Der Wärmewerth und die Bildungswärme von Anthracen und Phenanthren sind daher als identisch zu bezeichnen. Berthelot und Vieille[1]) fanden im Mittel von vier Versuchen:

Verbrennungswärme für const. Druck 1700,4 Cal.
Bildungswärme . . . . . −39,4 „

Bei dem Vergleich mit unseren Zahlen ergeben sich folgende Verhältnisswerthe:

$$\frac{1700,4}{1693,5} = 100:100,41\,, \qquad \frac{32,5}{39,4} = 100:82,5.$$

Die Differenz von 7,2 Cal., welche bei den Beobachtungen von Berthelot und Vieille zwischen Anthracen und Phenanthren gefunden wurde, liegt nach diesen Forschern fast im Bereich der Beobachtungsfehler.

Vergleicht man die Wärmewerthe der Verbindungen Benzol, Naphtalin und Anthracen, resp. Phenanthren, welche sich in ihrer Zusammensetzung je durch die Atomgruppe C_4H_2 unterscheiden, so ergiebt sich folgende Reihe:

		Differenz:
Benzol C_6H_6 (fest) . . .	777,3 Cal.	—
Naphtalin $C_{10}H_8$	1233,6 „	456,3 Cal.
Anthracen $C_{14}H_{10}$ . . .	1694,3 „	458,5 „ × 2
Phenanthren $C_{14}H_{10}$ . .	1693,5 „	458,1 „ × 2.

Zum Schlusse mögen die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit zusammengestellt sein.

1. Die Richtigkeit des früher gefundenen Wärmewerthes des Benzols ist bestätigt.

2. Wärmewerthe der übrigen Verbindungen:

		Verbrennungswärme: Cal.	Bildungswärme: Cal.
Durol	$C_{10}H_{14}$ . . .	1393,9	+29,1
Pentamethylbenzol	$C_{11}H_{16}$ . . .	1554,1	+31,9
Hexamethylbenzol	$C_{12}H_{18}$ . . .	1712,2	+36,8
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$ . . .	1494,3	−19,8
Naphtalin	$C_{10}H_8$ . . .	1233,6	−17,6
Anthracen	$C_{14}H_{10}$ . . .	1694,3	−33,3
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$ . . .	1693,5	−32,5

[1]) Ann. Chim. [6] **10**, 446.

3. Bei den festen Homologen des Benzols steigt die Verbrennungswärme mit dem Eintritt jeder Methylgruppe um durchschnittlich 155,1 Cal.

4. Geht Benzol unter Substitution eines Wasserstoffatomes durch die Phenylgruppe in Diphenyl über, so erhöht sich der Wärmewerth um 717,0 Cal.

5. Wird im Wasserstoffmolekül ein Atom Wasserstoff durch Phenyl ersetzt, so ist die Verbrennungswärme des entstehenden Benzoldampfes um 718,5 Cal. höher als die des Wasserstoffmoleküles.

6. Die Bildung des Diphenyls aus Benzol unter Abspaltung von 2 At. Wasserstoff erfolgt ohne wesentliche Wärmetönung.

7. Die Verbrennungs- und Bildungswärmen von Anthracen und Phenanthren sind nicht verschieden.

8. Durch den Uebergang des Benzols in Naphtalin und des Naphtalins in Anthracen erhöht sich die Verbrennungswärme jedesmal um etwa 458 Cal.

Leipzig, im Juni 1889.

Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Krotonsäuren;

von

Arthur Michael und Paul Freer.

Nach den Versuchen von Hemilian soll bei der Addition von Jodwasserstoffsäure zu fester Krotonsäure sehr viel feste α-Jodbuttersäure neben wenig flüssiger β-Säure entstehen. Da diese Angabe eine Ausnahme von der Regel machte, dass das Halogen sich an den relativ positivsten der ungesättigten Kohlenstoffe der Krotonsäure anlagern soll, so haben wir die Reaction von Neuem untersucht. Hemilian's Beweisführung litt übrigens daran, dass er die bedeutende Verschiedenheit zwischen dem Verhalten von α- und β-Halogensäuren gegen alkalische Flüssigkeiten nicht berücksichtigt hat. Nach den späteren Versuchen von Fittig und Alberti soll die dabei entstehende α-Jodbuttersäure bei 110° schmelzen, und es wird ferner beobachtet, dass die Allokrotonsäure mit Jodwasserstoffsäure die flüssige β-Jodbuttersäure giebt.

Nach unseren Versuchen addirt sich die Jodwasserstoffsäure ausserordentlich leicht zu fester Krotonsäure. Die Addition findet sogleich statt, selbst wenn man verdünnte Jod-

wasserstoffsäure mit Krotonsäure zusammenbringt. Wir haben diesen Versuch auf die verschiedenste Weise abgeändert, indem wir verdünnte oder concentrirte Säure mit oder ohne Abkühlung mit fester Krotonsäure zusammenbrachten und erhielten stets das nämliche Resultat. Es bildet sich die niedrig schmelzende, schön krystallisirende β-Jodbuttersäure als einziges Produkt. Es wurden auch die Hemilian'schen Versuche genau wiederholt, und wir erhielten keine Spur eines flüssigen Additionsproduktes.

Wir haben die β-Stellung des Jods auf verschiedene Weise bewiesen, indem wir die Säure längere Zeit mit Wasser oder mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat gekocht haben, und endlich durch sehr allmählichen Zusatz von Kalilösung in kleine Quantitäten, und Kochen vor jedem Zusatz. Es bildete sich bei diesen Versuchen stets die β-Hydroxybuttersäure, welche identificirt wurde durch Isolirung der freien Säure, Darstellung und Analyse des Natriumsalzes und Vergleich desselben mit dem durch Reduction von Acetessigäther erhaltenen Salz; und endlich durch Darstellung des Zinksalzes, welches ein völlig amorphes Produkt darstellt. Wenn man einen Ueberschuss von Natronlösung mit β-Jodbuttersäure zusammenbringt und alsdann kocht, so entsteht die feste Krotonsäure. Ganz wie die feste Krotonsäure verhält sich die flüssige Allokrotonsäure. Es entsteht nicht, wie Fittig und Alberti angeben, ein flüssiges Additionsprodukt, sondern die nämliche β-Jodbuttersäure, welche aus der festen Krotonsäure hervorgeht. Wir haben dieses Produkt ebenfalls in β-Hydroxybuttersäure übergeführt, und ferner gefunden, dass sie durch Kochen mit Alkalien die feste Krotonsäure liefert.

Die Allokrotonsäure, die man bisher wahrscheinlich nicht völlig rein erhalten konnte, ist durch Destillation im luftleeren Raume sehr leicht im reinen Zustand zu gewinnen, indem sie hierbei keine Umwandlung in feste Krotonsäure erleidet.

Ueber die Einwirkung von Zinnsalz auf Diazokohlenwasserstoffsalze und einige Reactionen der Diazoimidokohlenwasserstoffe;

von

C. Culmann und K. Gasiorowski.

Seit Griess die so wichtige Körperclasse der Diazoverbindungen entdeckt hat, ist die organische Chemie durch Anwendung dieser Körper mit einer grossen Zahl werthvoller Reactionen bereichert worden. Besonderes Interesse unter den Metamorphosen der Diazoverbindungen beanspruchen diejenigen mit Reductionsmitteln.

Schon Griess hat gezeigt, dass die Diazosalze durch Weingeist unter der Mitbildung von Aldehyd und Stickstoff zu Kohlenwasserstoffen reducirt werden, und so z. B. aus dem Diazobenzolsulfat Benzol entsteht:

$$C_6H_5N_2SO_4H + C_2H_5OH = C_6H_6 + C_2H_4O + N_2 + H_2SO_4.$$

E. Fischer erhielt aus den Diazosalzen mit im Ueberschuss angewandten sauren Alkalimetallsulfiten die Sulfonsäuren einer neuen Körperclasse, der Hydrazine. Die gleichen Sulfonsäuren stellte er zudem auch direct aus den Diazosulfonsäuren durch Hydrirung (Zinkstaub und Essigsäure) dar. Sie liefern beim Erwärmen mit conc. Salzsäure Salze der Hydrazine.

I. $C_6H_5N{=}N.NO_3 + 2KHSO_3 + H_2O = C_6H_5.NH.NH.SO_3K + KHSO_4 + HNO_3.$

II. $C_6H_5.N{=}N.SO_3K + 2H = C_6H_5.NH.NH.SO_3K.$

III. $C_6H_5.NH.NH.SO_3K + HCl + H_2O = C_6H_5.NH.NH_2.HCl + KHSO_4.$

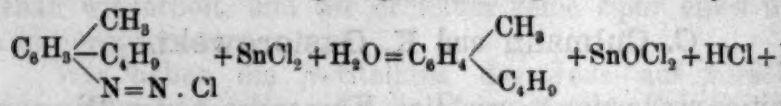
Hydrazine hat Fischer übrigens auch aus Nitrosoaminen und aus Diazoamidokohlenwasserstoffen mit Reductionsmitteln erhalten.

Besondere Erwähnung verdient ferner die Entdeckung von V. Meyer und Lecco[1]), dass auf Zusatz von überschüssigem Zinnsalz und von Salzsäure zu Diazobenzolchlorid glatt und leicht salzsaures Phenylhydrazin gebildet wird.

$$C_6H_5N{=}NCl + 3HCl + 2HCl + 2SnCl_2 = 2SnCl_4 + C_6H_5NH.NH_2.$$

[1]) Ber. 16, 2976.

Nicht lange danach wandte Effront[1]) auf Rath des Hrn. Prof. V. Merz zur Ueberführung des Isobutyl-o-amidotoluols, beziehungsweise seines Diazochlorids, in den entsprechenden Kohlenwasserstoff statt Weingeist, wie bis dahin üblich, Zinnsalz allein an. In der That erfolgte die Reaction in der erwarteten Weise mit ausgiebiger Bildung von Isobutyltoluol:

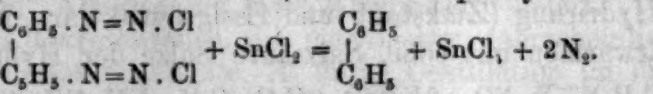


Effront operirte so, dass er das Diazokohlenwasserstoffchlorid in verdünnter Lösung mit dem 7—8fachen Gewicht an festem Zinnsalz auf einmal versetzte, die Mischung erhitzte und den hierbei entstehenden Kohlenwasserstoff nach beendigter Reaction (resp. Gasentwicklung) mit Wasserdampf abdestillirte.

Ohne Zweifel war nun von Interesse, zu ermitteln, wie die Effront'sche Reaction unter mehrfach abgeänderten Umständen, so namentlich mit zu einander verschiedenen Ingredientienmengen, vor sich gehen würde.

Wir haben, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz, die hier in Betracht kommenden wesentlichsten Verhältnisse näher untersucht.

Zunächst erschien es als wahrscheinlich, dass sich bei Anwendung eines halben Moleküls Zinnsalz auf ein Molekül Anilin, resp. Diazobenzolchlorid, reichlich Diphenyl bilden würde:



Mehrere Versuche zeigten jedoch, dass unter solchen Umständen nur wenig Diphenyl, dagegen in relativ beträchtlicher Menge Benzol, Chlorbenzol, Diazobenzolimid, Phenol und Anilin entstehen.

Behufs eines genügenden Aufschlusses über den Verlaut der Einwirkung des Zinnsalzes auf Salze der Diazokohlenwasserstoffe arbeiteten wir nach folgendem Plane:

I. Angewandt wurde auf 1 Mol. Diazobenzolchlorid $^1/_2$ Mol. Zinnchlorür:

a) in mässig verdünnter,
b) in sehr verdünnter,
c) in möglichst concentrirter Lösung.

[1]) Ber. 17, 2329.

II. Erhöhte Zinnsalzmenge. Angewandt auf 1 Mol. Diazobenzolchlorid:

a) 1 Mol. Zinnsalz,
b) 2—3 Mol. Zinnsalz.

III. Versuche mit andern Diazobenzolsalzen:

a) Diazobenzolsulfat und
1. überschüssige Schwefelsäure,
2. die theoretische Menge Schwefelsäure.
b) Diazobenzolformiat.

IV. Schliesslich sind, unter Wahrung derjenigen molekularen Verhältnisse, welche die grösste Ausbeute an Diazobenzolimid aus Anilin ergeben hatten, noch einige andere aromatische Amine mit in Untersuchung gezogen worden, nämlich das o- und p-Toluidin, β-Naphtylamin und Amidoisobutylbenzol.

Unser Vorhaben, diese Basen noch in anderen Beziehungen, gleich dem Anilin, zu untersuchen, konnte, in Folge nothwendig gewordenen Abschlusses der Arbeit, nicht ausgeführt werden.

I. 1 Mol. Diazobenzolchlorid und $^1/_2$ Mol. Zinnsalz.

100 Grm. Anilin wurden mit 100 Grm. Wasser, 142 Ccm. 40,7 procent. Salzsäure und dann bei Eiskühlung mit einer gesättigten Lösung von 77 Grm. Natriumnitrit, behufs Diazotirung, versetzt.

Zu dem Reactionsgemisch (Diazobenzolchlorid), das eine halbe Stunde gestanden hatte, liessen wir eine kalt gesättigte Lösung von Zinnchlorür langsam, unter stetem Umschütteln, fliessen. Schon auf Zusatz der ersten Tropfen entwich unter starkem Aufschäumen viel Gas, und schlug die ursprünglich hellgelbe Flüssigkeit ins Fleischfarbige um. Nach kurzer Zeit schied sich ein fester, feinpulveriger, hellbrauner Körper aus, zugleich trat ein unverkennbar bittermandelölartiger Geruch auf.

Den Kolbeninhalt, der nach 12stündigem Stehen im Eisschrank eine violette Färbung angenommen hatte, behandelten wir mit langsam zugeführtem Wasserdampf. Neuerdings erfolgte eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung, wobei sich ein rothbraunes Oel, oben aufschwimmend, ausschied. Bei der

eigentlichen Destillation traten anfänglich weisse, schwer condensirbare Dämpfe auf, die deutlich nach Benzol rochen.

Hierauf folgte in reichlicher Menge ein hellgelbes Oel von eigenthümlichem, süsslich aromatischem Geruch, welches sich auf dem Boden der Vorlage sammelte. Als das Oel übergegangen war, erschien in der Kühlröhre ein fester, fein krystallinischer, brauner Körper. Wir wechselten jetzt sogleich die Vorlage. Das erste Destillat möge mit a bezeichnet werden. Nun ging der krystallinische Körper noch im Gemenge mit Phenol, später aber für sich allein über. Dieses Destillat heisse b. Im Destillationskolben blieb in geringer Menge eine dunkle, harzartige, nach dem Erkalten spröde Masse c zurück.

Die Fraction a, welche das hellgelbe, süsslich riechende Oel nebst Benzol enthielt, wurde, um allenfalls vorhandenes Phenol zu beseitigen, tüchtig mit Natronlauge geschüttelt, mit Aether ausgezogen, der Aether mit Chlorcalcium getrocknet und dann verjagt. Das zurückgebliebene Oel haben wir destillirt. Ein geringer Theil siedete zwischen 80°—100°; die Temperatur stieg nun rasch bis 135° und von da an nur allmählich bis 155°. Bei 158°—162° wurde der Siedepunkt constant, wobei auch die grösste Menge der Substanz überging. Gegen das Ende der Destillation trat eine lebhafte Entwicklung brauner Dämpfe ein, worauf der Destillationskolben unter starker Detonation zertrümmert wurde.

Die Fraction 158°—162°, ein anfänglich farbloses, später hellgelb gewordenes Oel, löste sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether und wurde in der Kälte weder von Salzsäure noch von Kalilauge angegriffen. Bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure ging das Oel in Anilin und Ammoniak über. (Anilin nachgewiesen durch übliche Farbenreactionen und Bereitung des Acetylderivats; Schmelzpunkt, wie normal, 112°.)

Das eben mitgetheilte Verhalten, sowie die Eigenschaften des obigen Körpers entsprechen ganz den Angaben von P. Griess und E. Fischer über das Diazobenzolimid, und wirklich bestätigte eine Elementaranalyse das Vorliegen dieser Substanz.

0,3048 Grm. Substanz lieferten 0,6822 Grm. Kohlendioxyd und 0,1215 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_6H_5N_3$:	Gefunden:
Kohlenstoff	60,50	61,02 %
Wasserstoff	4,30	4,42 „
Stickstoff	35,20	—
	100,00 %	

Die Ausbeute an Diazobenzolimid (Siedep. 158°—162°) auf angewandte 100 Grm. Anilin betrug 25 Grm.

Das Destillat von 80°—100°, in der Hauptsache offenbar Benzol, und der abdestillirte, wie schon früher erwähnt wurde, noch benzolhaltige Aether (siehe sub a) sind, behufs Bindung des Benzols als Krystallbenzol, mit abgewogener, überschüssig genommener Pikrinsäure vermischt worden. Wir haben den Aether nach ein paar Stunden auf dem Wasserbade abdestillirt und den Rückstand bei ca. 70° bis zu angenähert constantem Gewicht getrocknet. Ein ganz constantes Gewicht war nicht zu erzielen. Die Gewichtszunahme der Säure entspricht offenbar der Menge des von ihr gebundenen Benzols. Sie betrug 6 Grm.[1])

Das Destillat von 135°—155°, ungefähr 16 Grm., ging bei nochmaliger Destillation der Hauptmenge nach bei 131° über. Seine Eigenschaften und sein Verhalten sprachen für Chlorbenzol. Doch hat eine für die Analyse ausreichende Reinigung des Körpers durch abgestufte Destillation nicht gelingen wollen, weshalb dessen Ueberführung mit concentrirter

---

[1]) Controllversuche: Gewogene Mengen Benzol und Pikrinsäure wurden in ätherischer Lösung zusammengebracht und im übrigen das oben angegebene Verfahren eingehalten.

a) 10 Grm. Benzol und 40 Grm. Pikrinsäure gaben statt 50 Grm. 49,2 Grm. Rückstand.

b) Angewandt 20 Grm. Benzol und 80 Grm. Pikrinsäure; Rückstand 98,2 Grm. Verlust 1,8 Grm.

c) Angewandt 10 Grm. Benzol und 80 Grm. Pikrinsäure; Rückstand 98,5 Grm. Verlust 1,5 Grm.

Bei anderen Versuchen über die Ausbeute an Benzol aus Anilin ist dieser Kohlenwasserstoff entweder direct isolirt oder aber nitrirt und als Nitrobenzol bestimmt worden. Die Versuchsresultate weichen von denen nach dem vorhin mitgetheilten Verfahren nicht in auffallender Weise ab.

Salpetersäure in das wohlcharakterisirte p-Nitrochlorbenzol versucht wurde. In der That war das Hauptprodukt der Nitrirung eine aus Weingeist in langgestreckten Blättchen krystallisirende Substanz vom Schmelzp. 83° des p-Nitrochlorbenzols und mit dessen Zusammensetzung.

0,2005 Grm. Substanz lieferten 0,3381 Grm. Kohlendioxyd und 0,0452 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}$:	Gefunden:
Kohlenstoff	45,71	45,98 %
Wasserstoff	2,53	2,50 „ .

Der alkalische Auszug, welchen wir bei der Trennung von Phenol und Diazobenzolimid im Wasserdampfdestillate a erhalten hatten, wurde mit dem noch nach Phenol riechenden, späteren Destillate b vereinigt. Die milchige Trübung in b verschwand, und es blieb ein dichter, krystallinischer Körper zurück, der unter Anwendung von Aether gesondert und für sich destillirt wurde. Er siedete constant bei 254° wie das Diphenyl und zeigte hierauf auch den diesem zukommenden Schmelzp. 70°. Die Ausbeute an Diphenyl betrug 2 Grm. Um das Phenol quantitativ zu bestimmen, wurde die alkalische Lösung (s. oben) mit überschüssiger Salzsäure versetzt und mit Aether behandelt. Das von diesem zurückgelassene Phenol siedete bei 183° und wog destillirt 9 Grm.

Der Rückstand c von der Destillation mit Wasserdampf bestand in der Hauptsache aus einer sauren Lösung mit nur wenig fester Substanz, nämlich etwas dunklem Harz und einem grauen, zinnhaltigen Pulver. Wir haben aus der Flüssigkeit ohne Weiteres alles Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, das klare Filtrat vom überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Kochen befreit und dann mit Natronlauge versetzt. Diese schied ein hellgelbes, aufschwimmendes Oel ab, welches mit Wasserdampf leicht destillirte und sich nach allen Eigenschaften (Siedepunkt 183°) und Reactionen als Anilin erwies. Seine Menge betrug 26 Grm.

Zwei andere mit Diazobenzolchlorid und Zinnsalz in gleicher Weise ausgeführte Versuche brachten nur wenig abweichende Resultate.

Ausbeutenergebnisse:

Benzol	6 Grm.	6,5 Grm.	6 Grm.
Chlorbenzol . .	14 „	13,0 „	15 „
Diphenyl . . .	2 „	2,3 „	2 „
Phenol	9 „	9,5 „	10 „
Diazobenzolimid .	25 „	25,5 „	26 „
Anilin	26 „	—	—

Phenylhydrazin war bei diesen Versuchen nicht nachzuweisen. Das Auftreten von Diazobenzolimid und die Rückbildung von Anilin führen übrigens zur Annahme, dass sich jenes Hydrazin wohl zunächst gebildet hat, dann aber durch das noch intacte Diazosalz, nach bekanntem Vorgange, im Sinne der Gleichung:

$C_6H_5 . N_2H_3 . HCl + C_6H_5 . N_2Cl = C_6H_5N_3 + C_6H_5 . NH_2 . HCl + HCl$

zersetzt worden ist.

II. Verhältniss des Zinnsalzes und der Salzsäure wie bei den Versuchen sub I. Dagegen war die eingehaltene Verdünnung grösser.

Wir nahmen auf 100 Grm. Anilin 1500 Grm. Wasser. Auf Zusatz der Zinnchlorürlösung erfolgte auch hier eine ungemein lebhafte Gasentwicklung; aber der vordem so auffallende süsslich aromatische Geruch machte sich nur wenig hemerkbar. Als wir das Reactionsgemisch nach einer halben Stunde mit Wasserdampf behandelten, entwickelte sich neuerdings sehr viel Stickstoff unter heftigem Aufschäumen.

Die Reactionsmasse wurde nach früher mitgetheiltem Verfahren verarbeitet, und waren die hierbei beobachteten Erscheinungen, sowie die erhaltenen Produkte ein und dieselben; auch die Mengenergebnisse an Benzol, Chlorbenzol, Diphenyl und Phenol fielen nur wenig verschieden aus; blos das Diazobenzolimid hatte sich in einem mehr abweichenden, beziehungsweise geringeren Betrage gebildet.

Benzol	6 Grm.	6 Grm.
Chlorbenzol	13 „	12 „
Diphenyl	2 „	2 „
Phenol	10 „	11 „
Diazobenzolimid . . .	19 „	20 „
Anilin	26 „	—

III. Mischungsverhältnisse u. s. w. wie bei I, nur wurde das Zinnsalz nicht in Lösung, sondern direct zugesetzt.

Sofort entwich massenhaft Gas mit starkem Geruch nach Diazobenzolimid, welcher übrigens, nachdem die Mischung einige Stunden im Eisschrank gestanden hatte, durch denjenigen des Benzols überdeckt worden war.

Beobachtungen bei Verarbeitung des Kolbeninhalts nahezu übereinstimmend mit denen bei den ersten Versuchen; doch war das Oel im Destillat mit Wasserdampf nicht untergesunken wie bis dahin, sondern schwamm oben auf. Nähere Untersuchung zeigte in der That, dass sich reichlich mehr Benzol, aber weniger Diazobenzolimid gebildet hatte.

Benzol	11 Grm.
Chlorbenzol . .	12 „
Diphenyl . . .	2,5 Grm.
Phenol	9 „
Diazobenzolimid .	14 „

IV. Gleiche Moleküle Diazobenzolchlorid und Zinnsalz.

Verfahren wie sub I; Mischungsverhältnisse insofern andere, als zum Diazochlorid aus 100 Grm. Anilin nicht 120 Grm., sondern 250 Grm. Zinnsalz in concentrirter Lösung gesetzt wurden. Verlauf der Reaction, soweit ersichtlich, nahezu gleich, doch roch der Kolbeninhalt unverkennbar ausgesprochener nach Benzol.

Die Menge der verschiedenen Produkte, welche nach bekannter Art getrennt wurden, betrug:

Benzol	14 Grm.	13 Grm.
Chlorbenzol . .	2 „	3 „
Phenol	4 „	5 „
Diazobenzolimid .	19 „	18 „
Anilin	27,5 „	—

V. Diazobenzolchlorid mit der dreifach molekularen Zinnsalzmenge.

Die Diazotirung von 100 Grm. Anilin wurde wie sub II, beziehungsweise in gleich stark verdünnter Lösung ausgeführt.

Auf Zusatz von festem Zinnsalz erfolgte eine heftige Gasentwicklung, welche jedoch bei mehr hinzugegebener Zinnverbindung rasch abnahm und schliesslich ganz unbedeutend wurde. Wir stellten die Mischung über Nacht in den Eisschrank und behandelten sie dann mit Wasserdampf. Neuerdings entwich sehr lebhaft und andauernd Stickstoff. Bald destillirte rasch und in reichlicher Menge ein farbloses, aufschwimmendes Oel, anscheinend Benzol. Phenol war nicht wahrzunehmen, dagegen im späteren Verlauf der Destillation Diphenyl, welches als weisse, krystallinische Masse überging.

Wir haben das gesammte Destillat wiederholt mit kleinen Mengen Aether extrahirt und die aus diesem zurückgebliebene Flüssigkeit fractionirt destillirt. Die Hauptmenge siedete bei 80°—90° und erwies sich demnach als Benzol; dann stieg die Temperatur rasch bis 250° und jetzt ging der feste Körper über, dessen Schmelzpunkt und andere Eigenschaften auf Diphenyl stimmten.

Der Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf bestand in der Hauptsache aus einer sauren Lösung und einem weissen Pulver, nebst einer grauen, pulverigen, dem Boden des Kolbens anliegenden Substanz. Das weisse Pulver, welches sich unschwer abschlämmen liess, erwies sich als ein Zinnoxychlorid. Die graue Substanz war frei von Zinn; sie löste sich leicht in Aether, besass wohl basische, aber sonst nur wenig erquickliche Eigenschaften und liess sich daher nicht rein erhalten.

Bemerkenswerth ist, dass sich bei diesem Versuche kein Anilin oder Phenylhydrazin, auch kein Diazobenzolimid und Chlorbenzol gebildet hatte.

Die Ausbeute an Benzol war, wenn man die in Folge seiner Flüchtigkeit jedenfalls bedeutenden Verluste berücksichtigt, eine recht erfreuliche. Wir erhielten bei einem Versuch (auf 100 Grm. Anilin) 36 Grm. Benzol und 4 Grm. Diphenyl, ein anderes Mal dagegen 34 Grm., beziehungsweise 4 Grm. Damit sind die Versuche mit Diazobenzolchlorid abgeschlossen worden, und wir wenden uns zu solchen mit dem Diazobenzolsulfat.

VI. 1 Mol. Diazobenzolsulfat auf $^1/_2$ Mol. Zinnsalz bei überschüssig vorhandener Schwefelsäure.

100 Grm. Anilin wurden mit 658 Ccm. 32procentiger Schwefelsäure versetzt, dann mit der berechneten Menge Natriumnitrit (in conc. wässriger Lösung) diazotirt. Auf Zusatz von Zinnchlorür entwickelte sich zwar auch Gas, jedoch weniger als bei den früheren Versuchen. Die weiteren Erscheinungen entsprachen früher gemachten Beobachtungen, nur wurde bei der Destillation mit Wasserdampf Diphenyl nicht wahrgenommen.

Die Ausbeute an den verschiedenen Produkten, welche nach dem bei Versuch I mitgetheilten Verfahren getrennt wurden, betrug:

Benzol	6 Grm.	7 Grm.
Diazobenzolimid .	25,5 „	24 „
Phenol	22 „	25 „
Anilin	39 „	—

Chlorbenzol war nur sehr spärlich entstanden, insofern die durch abgestufte Destillation ausgeschiedene, das Chlorbenzol enthaltende Fraction vom Siedepunkt 138°—158° im Ganzen blos 1,5 Grm. wog.

VII. Verfahren wie bei VI, jedoch mit Anwendung der theoretischen Menge Schwefelsäure.

Die Erscheinungen und Ausbeuten waren gleich denen sub VI. Ein Uebelstand bei diesem Versuche, wo kein Ueberschuss an Säure zur Anwendung kam, war, dass die Diazotirung weniger glatt vor sich ging und dass das Schäumen beim Zusatz von Zinnsalz äusserst stark wurde.

Ausbeutenergebnisse:

Benzol	6 Grm.
Phenol	20 „
Diazobenzolimid .	23 „

VIII. 1 Mol. Diazobenzolformiat auf $^1/_2$ Mol. Zinnsalz.

Bei Anwendung von Diazobenzolformiat wichen die Versuchsergebnisse von schon besprochenen Resultaten nicht unbedeutend ab, indem die Ausbeute an Diazoimid stark abnahm, diejenige an Diphenyl dagegen sich erhöhte. 100 Grm. Anilin wurden mit 152 Ccm. 65 procentiger Säure, der berechneten Menge, hierauf mit einem Liter Wasser versetzt und mit Natriumnitrit diazotirt. Zu bemerken ist, dass das Diazoformiat sehr leicht entsteht, übrigens wenig löslich ist und als feinpulverig-krystallinische Substanz ausgeschieden wird. Schon auf Zusatz einer geringen Menge Zinnchlorürlösung erfolgte eine sehr lebhafte Gasentwicklung unter starkem Aufschäumen. Letzteres nahm dermassen zu, dass die Reactionsmasse selbst in einem Kolben von 12 Litern Inhalt noch überstieg. Nach vorübergegangener Reaction trat beim Einleiten von Wasserdampf abermals starke Gasentwicklung ein und dann destillirte in reichlicher Menge ein schwach gelb gefärbtes, aufschwimmendes Oel mit ausgesprochenem Benzolgeruch.

Ausbeutenergebniss:

Benzol	12 Grm.	13 Grm.
Chlorbenzol	3 „	2 „
Diphenyl.	8 „	9 „
Diazobenzolimid . .	9 „	8 „

Ein dritter, bei stärkerer Verdünnung (3 Liter Wasser), sonst wie oben ausgeführter Versuch, ergab nahezu dasselbe Resultat:

Benzol	13 Grm.
Chlorbenzol . . .	3 „
Diphenyl . . .	9 „
Diazobenzolimid .	8 „

Das Arbeiten mit concentrirten Lösungen (500 Ccm. Wasser) empfiehlt sich nicht, weil sich das Schäumen dann so steigert, dass die Anwendung irgendwie grösserer Ingredientienmengen unzulässig wird. Auch sind die Versuchsergebnisse nicht viel andere:

Benzol	14 Grm.
Chlorbenzol . . .	2 „
Diphenyl . . .	9,6 „
Diazobenzolimid .	7 „

IX. Mengenverhältniss von Diazobenzolchlorid und Zinnsalz wie sub I; aber die Diazoverbindung ist zuerst mit stark überschüssiger Natronlauge und dann erst mit Zinnsalz vermischt worden.

Die bräunlich gefärbte alkalische Lösung entwickelte mit der Zinnverbindung nur wenig Gas; immerhin machte sich der Geruch des Diazobenzolimids, besonders im Anfang, deutlich bemerkbar. Nach 12 stündigem Verweilen im Eisschrank war die Lösung dunkelroth geworden, und hatte sich eine geringe Menge aufschwimmendes Harz gebildet. Auch bei Behandlung mit Wasserdampf entwich nur langsam Gas; es ging übrigens ein Oel über, das sich als eine Mischung aus Benzol und Diazoimid erwies. Anilin war nicht nachzuweisen. Im Destillirkolben blieb ziemlich viel Harz zurück. Als der Rückstand mit überschüssiger Säure versetzt und Wasserdampf eingeleitet wurde, destillirte sehr viel Phenol. Diphenyl trat bei diesem Versuche nicht auf.

Ausbeutenergebniss:

Benzol	9 Grm.
Phenol	45 „
Diazobenzolimid .	10 „

Wirkt das Zinnsalz auf eine nur schwach alkalisch gemachte Lösung der Diazoverbindung ein, so sind die Erscheinungen der Reaction zunächst dieselben; aber bei der Destillation mit Wasserdampf gehen ausser dem Benzol und Diazoimid auch ziemliche Mengen von Phenol über. Ein anderer Theil des Phenols bleibt im Rückstand.

Ausbeutenergebniss:

Benzol	7 Grm.
Phenol	50 „
Diazobenzolimid .	11 „

Auffallend und eigentlich charakteristisch für die Versuche in alkalischer Lösung ist die grosse Ausbeute an Phenol. Im Verlauf theils der mitgetheilten, theils noch anderer Versuche hat sich gezeigt, dass man das diazotirte Anilin am besten nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit, etwa nach einer halben Stunde, mit dem nöthigen Zinnsalz versetzt. Auf gute Kühlung

der Diazosalzlösung während des vorläufigen Aufbewahrens, sowie beim Zusatz von Zinnchlorür ist sehr zu achten, weil andernfalls in reichlicher Menge unerquickliche, dunkle, harzartige Substanz entsteht.

Versuche mit Orthotoluidin, Paratoluidin, β-Naphtylamin und Isobutylamidobenzol.

Bei den folgenden Versuchen mit obigen Aminen kam es zunächst vor Allem auf eine grosse Ausbeute an den entsprechenden Diazoimiden an. Wir wandten beim Diazotiren dieser Basen, auf Grund früherer Erfahrungen, fast immer Schwefelsäure an, weil nämlich bei der Einwirkung von Zinnsalz auf Diazochloride in erheblicher Menge auch Chlorkohlenwasserstoffe entstehen, von denen sich die Diazoimide, in Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit, nur schwer und unvollkommen trennen lassen. Das Zinnsalz gelangte überall in demselben Betrage, nämlich zu 1 Mol. auf 2 Mol. der betreffenden Base, resp. des Diazosulfats, zur Anwendung.

X. Orthotoluidin.

100 Grm. Orthotoluidin und 572 Ccm. 32 procentige Schwefelsäure sind ohne weiteren Wasserzusatz, bei Eiskühlung, mit einer Lösung von 62 Grm. Natriumnitrit in 125 Ccm. Wasser vermischt worden. Zu der hellroth gefärbten Lösung von Diazotoluolsulfat wurden nach und nach 105 Grm. Zinnsalz in 200 Ccm. Wasser gesetzt. Sogleich erfolgte lebhaftes Schäumen und ein Farbenumschlag ins Hellgelbe, auch machte sich der so charakteristische Diazoimidgeruch bemerkbar. Der Kolbeninhalt bestand nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank aus einer wenig gefärbten Flüssigkeit mit darin suspendirter, hellbrauner, grobkörnig-krystallinischer Substanz. Beim Einleiten von Wasserdampf erfolgte andauernde Gasentwicklung unter starkem Aufschäumen, und schied sich ein hellbraunes Oel aufschwimmend aus. Die weiteren Erscheinungen bei der Destillation glichen denen beim Versuche I mit Diazobenzolchlorid, mit dem Unterschied, dass im Destillationskolben, dessen Inhalt sich rothbraun gefärbt hatte, ziemlich reichlich Harz zurückblieb.

Das ganze Destillat wurde mit Natronlauge durchgeschüttelt und mit Aether extrahirt. Der Rückstand aus Aether, ein leicht bewegliches, hellgelbes Oel, welches, nach den Erfahrungen beim Diazobenzolchlorid, eine Mischung aus Toluol, Chlortoluol und Diazotoluolimid sein musste, wurde, behufs Trennung dieser Körper, der fractionirten Destillation, und zwar im luftverdünnten Raum, unterworfen, weil nämlich das Diazotoluolimid, zumal im unreinen Zustand, keine hohe Temperatur erträgt.

Wir erhitzten das Oel im Kochsalzbade unter einem Druck von 300 Mm.; es destillirte rasch eine farblose Flüssigkeit über, wie sich später zeigte, ein Gemenge von Toluol und Chlortoluol. Die Destillation nahm allmählich ab, und hörte schliesslich ganz auf, trotzdem der Druck auf 230 Mm. heruntergesetzt worden war. Bei weiterer Verminderung des Luftdrucks bis auf 25 Mm. Quecksilberhöhe trat jedoch neues Sieden ein, und ging nun die Hauptmasse als ein schwach hellgelbes Oel über. Im Siedekolben blieb nur wenig dickflüssiger, dunkelbrauner Rückstand.

Das bei 25 Mm. Barometerstand erhaltene Destillat bildete eine hellgelbe, leicht bewegliche, angenehm aromatisch, aber zugleich betäubend riechende Flüssigkeit, welche sich am Lichte braun färbte. Sie löste sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Kalte Salzsäure und Natronlauge wirkten nicht darauf ein. Für sich erhitzt, siedete die Flüssigkeit bei 165°—170°, aber sie zersetzte sich leicht bei nur schwacher Ueberhitzung unter Verpuffung und mit Bildung dichter, rothbrauner, nach Carbylaminen riechender Dämpfe. Die Detonation ist nicht so heftig wie beim Diazobenzolimid. Wiederholte Elementaranalysen mit obigem Produkte ergaben nur annähernd auf das Diazotoluolimid stimmende Werthe. Der Kohlenstoffgehalt ist immer zu hoch gefunden worden, was zur Annahme führen muss, dass das Diazotoluolimid trotz wiederholter Destillation noch etwas von den niedriger siedenden Körpern enthalten haben wird.

Mit Zink und Salzsäure behandelt, zerfiel unser Präparat in Orthotoluidin und Ammoniak, so dass an dessen Identität mit dem Diazoorthotoluolimid kein Zweifel sein kann. Der alkalische Auszug des rohen Diazoimids enthielt reichlich

o-Kresol, und im sauren Rückstand von der Destillation der ursprünglichen Reactionsmasse mit Wasserdampf befand sich o-Toluidin.

Das Kresol und Toluidin wurden nach bekannten Methoden isolirt.

Versuchsergebnisse:

Toluol und Chlortoluol . .	9 Grm.	11 Grm.
Diazoorthotoluolimid . . .	20 „	21 „
Orthokresol	13 „	12 „
Orthotoluidin	26 „	—

Wendet man an Stelle des Sulfats vom Diazotoluol dessen Chlorid an, so bleibt sich die Ausbeute an Diazoimid ungefähr gleich, aber es entsteht mehr Chlortoluol, bis zu 14 Grm. auf 100 Grm. Toluidin.

Versuchsergebnisse:

Toluol	6 Grm.
Chlortoluol . . .	14 „
Diazotoluolimid . .	19 „
Kresol	10 „

XI. Paratoluidin. 1 Mol. Paradiazotoluolsulfat auf $^1/_2$ Mol. Zinnsalz.

Die Details des Diazotirungsverfahrens sind gleich denen bei der Orthobase, die Erscheinungen bei der Einwirkung von Zinnsalz und beim Verarbeiten der Reactionsmasse übereinstimend mit denen sub I.

Das im luftverdünnten Raum destillirte p-Diazotoluolimid bildet eine hellgelbe, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche sich am Lichte rasch bräunt. Geruch angenehm aromatisch, jedoch von demjenigen des Diazo-o-toluolimids leicht zu unterscheiden. Die Paraverbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Kalte Salzsäure und Natronlauge wirken auf sie nicht ein.

Beim Erhitzen fing das Diazo-p-toluolimid gegen 130° an sich zu zersetzen; gegen 160° erfolgte eine stürmische Gasentwicklung, welche auch bei sofort unterbrochener Wärmezufuhr noch längere Zeit anhielt. Rasche Temperaturerhöhung bis auf etwa 175° führte zu heftiger Explosion. (Die Analyse auch des Diazo-p-toluolimids ergab etwas zu hohe Werthe für den Kohlenstoff.)

Mit Salzsäure und Zink behandelt, lieferte das Diazoimid p-Toluidin und Ammoniak.

Als Nebenprodukte bei der Darstellung des Diazoimids wurden erhalten: Toluol, Chlortoluol und p-Kresol.

Versuchsergebnisse:

Toluol und Chlortoluol . . .	10 Grm.
Diazotoluolimid	19 „
Kresol	12 „

XII. 1 Mol. β-Diazonaphtylamin auf ½ Mol. Zinnsalz.

100 Grm. β-Naphtylamin wurden unter Anwendung von Schwefelsäure mit Natriumnitrit diazotirt, dann nach und nach mit 80 Grm. Zinnsalz vermischt. Die intensiv rothbraun gefärbte Lösung des Diazosulfats schäumte mit dem Zinnchlorür nur wenig auf, wurde aber heller und machte sich der Geruch nach Naphtalin bemerkbar. Als die Reactionsmasse 12 Stunden über Eis gestanden hatte, bildete sie eine dicke Flüssigkeit mit einer darin suspendirten körnig-krystallinischen Substanz.

Beim Einleiten von Wasserdampf entwich reichlich Gas und schied sich ein rothbraunes Oel aufschwimmend aus, welches später nur wenig gefärbt und mit einem weissen, krystallinischen Körper untermischt rasch überging. Der feste Körper war offenbar Naphtalin, an dessen Stelle, im Verlaufe der Destillation zunehmend, endlich ausschliesslich, eine hellbraun gefärbte, schuppig krystallinische und nur sehr langsam flüchtige Substanz trat. Sie ist separat aufgefangen worden und erwies sich als β-Naphtol. Im Kolben blieb viel Harz zurück.

Das gesammte Destillat wurde nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether liess ein hellbraunes Oel zurück, welches in einer Kältemischung allmählich weisses, krystallinisches Naphtalin absetzte. Wir haben die flüssigen Theile von der ausgeschiedenen Substanz mittelst eines Saugfilters getrennt, dann im stark luftverdünnten Raum destillirt. Zuerst ging noch etwas Naphtalin über, dann folgte (Vorlagenwechsel) ein nur wenig bräunliches Oel, welches sich aber beim Aufbewahren rasch blutroth färbte. Salzsäure und Natronlauge wirkten auf diese Substanz, offenbar das Diazonaphtalinimid, nicht ein. Das Diazoimid liess sich unter

gewöhnlichem Luftdruck nicht destilliren, rasch erhitzt, detonirte es mit ziemlicher Heftigkeit.

Bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure zerfiel die Verbindung, wie erwartet, in Ammoniak und β-Naphtylamin. An eine Elementaranalyse mit dem Präparat konnte, da es noch keineswegs ganz rein war und eine genügende Reinigung viele Schwierigkeiten gemacht hätte, nicht wohl gedacht werden.

Ausbeutenergebnisse:

β-Diazonaphtalinimid . .	11 Grm.	10 Grm.
Naphtalin	12 „	11 „

Auf die quantitative Bestimmung des zugleich entstandenen Naphtols ist verzichtet worden, weil es bei der Destillation der ursprünglichen Reactionsmasse mit Wasserdampf doch zu langsam überging, und ein anderes Verfahren der Trennung vom harzartigen Rückstand im Destillirkolben nicht gut gelingen wollte.

XIII. 1 Mol. Diazoisobutylamidobenzol auf $^1/_2$ Mol. Zinnsalz.

50 Grm. Isobutylamidobenzol sind nach bekanntem Verfahren diazotirt worden. Das hinzugesetzte Zinnsalz (38 Grm., halb molekulare Menge) verursachte sehr lebhaftes Schäumen; gleichzeitig schlug die ursprünglich schwach rothbraune Lösung ins Hellgelbe um und schied einen festen, pulverigen Körper aus. Beim Einleiten von Wasserdampf destillirte nach stürmisch vorausgegangener Gasentwicklung sehr reichlich ein farbloses Oel, von dem der grössere Theil schon im Kühlrohr zu einer grauweissen, feinnadligen, krystallinischen Masse erstarrte. Das Destillat in der Vorlage enthielt auch ölige Theile, roch zuerst überwiegend isobutylbenzolartig, später nur nach dem Isobutylphenol.

Wir haben die gesammte übergegangene Substanz mit Aether ausgezogen und gesondert. Sie siedete den Hauptmengen nach bei 167°–168° und 234°—236°, das sind die Kochpunkte des Isobutylbenzols und Isobutylphenols. Auch die übrigen Eigenschaften der Destillate stimmten auf diese Verbindungen. Schmelzpunkt des festen, strahlig krystallinischen Phenols wie normal 98°—99°.

Das Auftreten eines an die Diazokohlenwasserstoffimide erinnernden Körpers hat nicht beobachtet werden können.

Ausbeuten auf je 50 Grm. Amidoisobutylbenzol:

Isobutylbenzol	10 Grm.	11 Grm.
Isobutylphenol	26 „	27 „
Amidoisobutylbenzol . . .	6 „	—

Einwirkung von Brom auf Diazobenzolimid, auf o- und p-Diazotoluolimid.

Wird eines dieser Diazoimide mit Brom im Ueberschuss versetzt, so beobachtet man eine beträchtliche Erwärmung; es entweicht viel Gas, u. A. Bromwasserstoff, und beim Erkalten erstarrt die Mischung zu einer festen, krystallinischen Masse.

Diazobenzolimid.

10 Grm. des Diazoimids sind bei guter Eiskühlung nach und nach in kleinen Mengen bis zu dem Fünffachen ihres Gewichtes mit Brom versetzt worden. Schon nach Zusatz weniger Tropfen Brom trat eine lebhafte Gasentwicklung ein. Ein Theil des Gases, offenbar Bromwasserstoff, verschwand in vorgelegter Natronlauge, wogegen ein anderer Theil über Quecksilber gesammelt werden konnte und gemäss aller Eigenschaften Stickstoff war. Nach dem Zusatz von $^2/_3$ bis $^3/_4$ der oben erwähnten Brommenge fing das ölige Produkt allmählich an krystallinisch zu erstarren und nahm die Gasentwicklung ab.

Wir haben schliesslich das überschüssige Brom auf dem Wasserbade verjagt, dann die rückständige Substanz mit Weingeist abgewaschen, scharf abgepresst, in kochendem Weingeist aufgenommen und sie daraus beim Erkalten in langen, weissen, glänzenden, prismatischen Nadeln erhalten.

Die Verbindung schmolz bei 119,5° und siedete unzersetzt bei 317°. Vorsichtig erwärmt, sublimirte sie in schönen, weissen, spiessartigen Nadeln. Die eben erwähnten Eigenschaften deuteten darauf hin, dass symmetrisches Tribromanilin (Schmelzpunkt 119°—120°) entstanden war — und wirklich stimmte das Ergebniss der Analyse auf diese Substanz:

1. 0,2237 Grm. Subst. lieferten 0,1823 Grm. CO_2 u. 0,0305 Grm. H_2O.
2. 0,1873 Grm. Subst. lieferten bei 16,5° u. 719 Mm. Druck 7,6 Ccm. Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_4Br_3N$:	Gefunden:
Kohlenstoff	21,81	22,22 %
Wasserstoff	1,21	1,51 „
Stickstoff	4,24	4,41 „

Nach dem Verfahren von E. Fischer aus Nitrosophenylhydrazin dargestelltes Diazobenzolimid reagirte mit Brom durchaus in der vorhin beschriebenen Weise, also unter Bildung einer reichlichen Menge von symmetrischem Tribromanilin.

Es ist anzunehmen, dass das Brom bei seiner Reaction mit dem Diazobenzolimid zuerst Wasserstoff am aromatischen Kern ersetzt, aber ohne ihn zu binden; er wirkt nun auf den Diazoimidocomplex ein unter Freimachen von $^2/_3$ des Stickstoffs und Bildung der Amidogruppe. In erster Linie entsteht also vermuthlich ein zweifach gebromtes Anilin, welches aber mit anderem Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoff weiter reagirt und in das symmetrische Tribromanilin übergeht.

$$C_6H_5N_3 + Br_2 = C_6H_3Br_2 . NH_2 + N_2$$
$$C_6H_3Br_2 . NH_2 + Br_2 = C_6H_2Br_3 . NH_2 + HBr.$$

Nahezu gleich wie das Diazobenzolimid verhalten sich zum Brom auch das o- und p-Diazotoluolimid.

o-Diazotoluolimid.

Das Bromirungsverfahren war genau dem bei der entsprechenden Benzolverbindung gleich. Die Reaction ist äusserst heftig, und es muss daher sehr gut gekühlt werden.

Wir reinigten das feste krystallinische Produkt nicht anders, als das Derivat des Diazobenzolimids. Bei der Krystallisation aus heissem Weingeist wurden gut ausgebildete, weisse Nadeln erhalten, welche den Schmelzpunkt 106° zeigten und in grossen, langgestreckten Prismen sublimirten.

Nach Gerver[1]) hat das dreifach gebromte Orthotoluidin, $C_7H_6Br_3N$, ganz ähnliche Eigenschaften und schmilzt bei 105°—107°.

In der That ergab die Analyse unseres Präparates die obigem Körper zukommende Brommenge.

0,3124 Grm. Substanz lieferten 0,512 Grm. AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Brom	69,76	69,72 %.

[1]) Ann. Chem. 169, 379.

p-Diazotoluolimid.

Das der Hauptmenge nach krystallinische Bromirungsprodukt des p-Diazotoluolimids enthält auch harzige Theile, deren Beseitigung einige Umstände macht. Sie ist durch wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Alkohol mit Thierkohle gelungen. Die Verbindung schoss aus dem Alkohol schliesslich rein einheitlich in langen, weissen, glänzenden Nadeln an. Diese schmolzen bei 112°, liessen sich unzersetzt sublimiren und repräsentiren jedenfalls das Tribromparatoluidin, welches von Pechmann[1]) aus der Paraamidometatoluolsulfonsäure mit Brom erhalten hat, und dem er den Schmelzp. 113° zuschreibt.

Die Brombestimmung bestättigte diese Annahme.

0,263 Grm. Substanz lieferten 0,433 Grm. AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Brom	69,76	70,03 %.

Einwirkung von Salpetersäure auf Diazobenzolimid.

Gewöhnliche concentrirte Salpetersäure wirkt auf das Diazobenzolimid, wenn nicht gekühlt wird, mit zunehmender Entwicklung von rothbraunem Dampf immer heftiger ein, so dass schliesslich förmliche Verpuffung eintreten kann.

Nach einigen Vorversuchen wanden wir folgendes Verfahren an: Diazobenzolimid (50 Grm.) wird mit Eis und Kochsalz gekühlt, dann mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,435 nach und nach und in kleinen Partien bis schliesslich zu seinem vierfachen Gewichte versetzt. Dem Auftreten rothbrauner Dämpfe lässt sich auch so nicht vollständig begegnen, und ist der Salpetersäurezusatz eventuell geraume Zeit zu unterbrechen.

Nach durchgeführtem Säurezusatz wird die Mischung (noch reichlich ungelöstes Oel vorhanden) einige Stunden sich selbst überlassen, hierauf tüchtig durchgeschüttelt und dann auf dem Wasserbade vorsichtig, zuletzt auf 60° erwärmt. Hierbei erscheinen wieder rothbraune Dämpfe, und ist das Erwärmen mehrere Stunden, bis zum nahezu gänzlichen Verschwinden derselben fortzusetzen.

---

[1]) Ann. Chem. 173, 217.

Die inzwischen gebildete dunkelgelbe Lösung scheidet beim Erkalten sehr reichlich eine feinkörnig bis feinnadelig krystallinische, gelbliche, mit etwas Oel untermischte, aber doch zusammenhängende Substanz aus. Sie wird unter Benutzung von Glaswolle auf dem Saugfilter vom Oel und der überschüssigen Säure befreit.

Dieses Präparat krystallisirte aus kochendem wässrigem Alkohol in langen, feinen, seideglänzenden, nur wenig gelblichen Blättchen bis verflachten Nadeln, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol zwar ganz weiss erhalten wurden, aber sich am Licht rasch gelblich bis bräunlich färbten.

Die Verbindung erwies sich als leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol und nicht ganz unlöslich in warmem Wasser. Kochende Natronlauge wirkte kaum darauf ein. Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde constant zu 71° befunden. Beim stärkeren Erhitzen trat Verpuffung ein.

Die eben mitgetheilten Eigenschaften (inclusive Schmelzpunkt) stimmen in der Hauptsache mit den Angaben von Griess über das von ihm aus p-Nitranilin dargestellte p-Nitrodiazobenzolimid[1]) überein. In der That bestätigte der Stickstoffgehalt unseres Präparates, dass wir diesen Körper in Händen hatten.

0,1998 Grm. Substanz lieferten bei 17,5° und 727 Mm. Barometerstand 61,3 Ccm. Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_4N_4O_2$:	Gefunden:
Stickstoff	34,1	33,9 %.

Die Ausbeute an reiner Nitroverbindung betrug ungefähr 30% vom Gewicht des angewandten Diazobenzolimids.

Spätere Nitrirungsversuche mit einer gut gekühlten Mischung aus 2 Thln. Salpetersäure (1,435 spec. Gew.) und 1 Thl. conc. Schwefelsäure an Stelle ersterer Säure allein verliefen rascher, als die schon besprochenen Versuche und lieferten etwas mehr Nitrodiazoimidoverbindung, ca. 37% vom Gewicht des Diazobenzolimids. Die äusseren Erscheinungen der Reaction waren nahezu dieselben.

War die bei bei 71° schmelzende Substanz in der That

[1]) JB. 1866, S. 456.

das p-Nitrodiazoimidobenzol, so musste bei ihrer Zersetzung durch energische Reductionsmittel hauptsächlich p-Phenylendiamin entstehen.

Zinnsalz und conc. Salzsäure wirkten auf das Nitrirungsprodukt sehr lebhaft ein. Die übliche Verarbeitung der Masse auf organische Base ergab zunächst ein blätterig-krystallinisches, weisses, salzsaures Salz, aus dem durch Destillation mit wasserfreier Soda eine mit dem p-Phenylendiamin offenbar identische Substanz erhalten wurde. In Uebereinstimmung blättrige Krystalle vom Schmelzp. 140°.

Der Chlorgehalt des vorhin erwähnten Salzes entsprach demjenigen eines salzsauren Diamidobenzols: $C_6H_8N_2 . 2HCl$.

	Berechnet:	Gefunden:
Chlor	39,22	39,36 %.

Hiernach war zweifellos p-Phenylendiamin entstanden.

Auch die Darstellung von p-Nitranilin aus dem p-Nitrodiazoimidobenzol gelingt leicht. Leitet man in eine weingeistige und ammoniakhaltige Lösung obiger Diazoimidoverbindung Schwefelwasserstoff, so scheidet sich leicht und reichlich ein krystallinischer, gelber Körper aus. Er besitzt nur schwach basische Eigenschaften. Aus kochendem Alkohol krystallisirt er in grossen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 147°, das ist der Schmelpunkt des p-Nitranilins.

0,1524 Grm. Substanz lieferten 0,2924 Grm. CO_2 und 0,0617 Grm. H_2O.

	Ber. f. $C_6H_4(NO_2)NH_2$:	Gefunden:
Kohlenstoff	52,17	52,32 %
Wasserstoff	4,34	4,49 „.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das o- und p-Diazotoluolimid entstehen ebenfalls gut krystallisirende Nitroverbindungen, doch haben wir dieselben nicht mehr näher untersuchen können.

Zusammenfassung.

Diazokohlenwasserstoffe werden, nach Effront, durch stark überschüssiges Zinnsalz unter reichlicher Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt. Ohne Zweifel ist das Zinnsalz in manchen Fällen dem sonst für solche Zwecke benutzten Weingeist vorzuziehen. Es hatte Interesse, zu erfahren, in welcher Weise wechselnde Zinnsalzmengen auf Diazokörper einwirken.

Wir arbeiteten zunächst mit Diazobenzolchlorid. Das Chlorid wurde in conc. wässriger Lösung mit der halb-molekularen Menge Zinnsalz vermischt und schliesslich erwärmt, nämlich in Erwartung folgender Reaction:

$$\begin{matrix} C_6H_5N{=}NCl \\ C_6H_5N{=}NCl \end{matrix} + SnCl_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + SnCl_4 + 2N_2 \qquad \text{oder:}$$

$$\begin{matrix} C_6H_5N{=}NCl \\ C_6H_5N{=}NCl \end{matrix} + H_2O + SnCl_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + SnOCl_2 + 2HCl + 2N_2.$$

Die lebhaft verlaufende Reaction ergab als Hauptprodukt nicht Diphenyl, sondern Diazobenzolimid, ungefähr 25% vom Gewicht des ursprünglich genommenen Anilins; dazu kamen gegen 15% Chlorbenzol, 10% Phenol, 6% Benzol und nur etwa 2% Diphenyl. Anilin war in reichlichem Betrage, zu etwa $^1/_4$ der angewandten Menge, zurückgebildet worden. Andere Versuche in verdünnterer Lösung, sonst unter identischen Umständen, lieferten, bis an etwas weniger Diazoimid, nahezu gleiche Ausbeutenbeträge.

Bei Verdoppelung des Zinnsalzquantums bildete sich noch ungefähr dieselbe Menge Diazoimid, dagegen mehr Benzol (gegen 14%) und viel weniger Chlorbenzol und Phenol (gegen 3%, resp. 5%). Die Versuche mit stark überschüssigem Zinnsalz (3 Mol. auf 1 Mol. Diazobenzolchlorid) lieferten gegen 35% Benzol und 4% Diphenyl, aber kein Chlorbenzol; Phenol, Anilin und auch Phenylhydrazin waren nicht nachzuweisen. Uebrigens hatte sich eine feste, nicht flüchtige Base von wenig erquicklichen Eigenschaften gebildet, auf deren nähere Untersuchung verzichtet wurde.

Diazobenzolsulfat, in Gegenwart von überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure, lieferte mit der halbmolekularen Zinnsalzmenge ebensoviel Diazobenzolimid und Benzol als das Diazobenzolchlorid, aber, wie vorauszusehen, sehr wenig Chlorbenzol, ferner kein Diphenyl und dagegen sehr viel Phenol. Diazoimidobenzol lässt sich nach diesem Verfahren leicht und bequem darstellen.

Bei der Einwirkung von Zinnsalz auf seine doppelt molekulare Menge Diazobenzolformiat und überschüssige Ameisensäure entstanden gegen 14% Benzol (Procente vom Gewicht des angewandten Anilins), 9% Diphenyl und ungefähr gleich-

viel Diazobenzolimid. Das Diphenyl bildet sich also hier in nicht unerheblicher Menge.

Da das Diazobenzolsulfat mit Zinnsalz relativ viel Diazobenzolimid geliefert hatte, so ist auch die Darstellung von o- und p-Diazotoluolimid nach genau demselben Verfahren versucht worden. Die Ausbeuten betrugen auf je 100 Grm. der Ausgangsprodukte (o- und p-Toluidin) so gut wie übereinstimmend ungefähr 20 Grm. Diazotoluolimid (o- und p-Verbindung), 9 Grm. Toluol und Chlortoluol und 12 Grm. Kresol.

β-Diazonaphtalinsulfat gab mit Zinnsalz (Detail wie beim Diazobenzolsulfat) 11 Grm. Diazonaphtalinimid und 12 Grm. Naphtalin. Dagegen war aus dem Diazoisobutylbenzolsulfat wohl Isobutylbenzol, aber keine Diazoimidoverbindung zu erhalten.

Brom wirkt auf das Diazobenzolimid sehr leicht ein, wobei an Stelle des Diazoimidocomplexes die Amidogruppe tritt, und symmetrisches Tribromanilin gebildet wird:

$$C_6H_5 . N_3 + 2Br = C_6H_2Br_3 . NH_2 + HBr + N_2.$$

Das o- und p-Diazotoluolimid verwandeln sich mit Brom in gleicher Weise in ein Tribrom-o-toluidin und Tribrom-p-toluidin.

Bei sehr behutsam ausgeführter Nitrirung des Diazobenzolimids entsteht das schon auf anderem Wege dargestellte, gut krystallisirende p-Nitrodiazobenzolimid: $\overset{1}{N}O_2 . C_6H_4\overset{4}{N}_3$.

Vorsichtig hydrirt, liefert dieser Körper viel Paranitranilin, wenn er dagegen energisch hydrirt wird, Paraphenylendiamin.

Universität Zürich, Laboratorium des Herrn Prof. V. Merz.

Ueber neue Apparate für elektrochemische Untersuchungen;

von

Nic. von Klobukow.

(VII. Mittheilung[1]) aus dem elektrochemischen Laboratorium des Herrn Prof. W. von Miller an der k. b. technischen Hochschule München.)

Anwendung von Rührvorrichtungen bei elektrolytischen Apparaten.

Bei der Beschreibung meines „Universalstativs" für Elektrolyse[2]) habe ich die Wichtigkeit der Vorrichtungen, welche eine Bewegung des Elektrolyten bei quantitativen Metallfällungen gestatten, nachdrücklich hervorgehoben[3]) und zugleich angeführt, dass dem Anbringen solcher Vorrichtungen an dem genannten Apparat sich einige noch nicht ganz überwundene technische Schwierigkeiten hinderlich in den Weg stellten.

Die inzwischen angestellten Versuche führten zu einer überaus befriedigenden Lösung der Frage, bei welcher zur Erreichung des angestrebten Ziels sich eine nur sehr geringe Complication der Apparate als nothwendig erwies.

Die Wahl der Mittel, welche zur Bewegung, resp. Mischung von Flüssigkeiten für unsere Zwecke in Betracht kommen können, ist nicht gross: wir können es entweder mit dem Anbringen von mechanisch betriebenen Rührvorrichtungen oder mit dem Einblasen von Luft (oder anderer Gase) zu thun haben.

Auf den ersten Blick spricht vieles zu Gunsten des zweiten Verfahrens, zumal seine scheinbare Einfachheit; versucht man es jedoch praktisch durchzuführen, so treten alsbald, namentlich bei den knappen Dimensionen eines elektrolytischen Apparates mit Platinschale als negative Elektrode, gar manche Schwierigkeiten entgegen.

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **33**, 473; **34**, 124 u. 539; **37**, 375; **39**, 412. Dingler's polyt. Journ. **268**, 216.

[2]) Dies. Journ. [2] **33**, 473.

[3]) A. a. O. S. 475.

So vor allem ist eine gleichmässige Vertheilung der eingeblasenen Gase in der ganzen Masse des Elektrolyten einfach nicht durchführbar, die Mischung der Schichten daher eine nur unvollkommene; ferner ist die beim Einblasen von Gasen kaum zu vermeidende allzustarke Oberflächenbewegung der Flüssigkeit von einem durchaus schädlichen Einfluss auf die am Rand des Elektrolyten sich abscheidenden Niederschläge. Des weiteren ist in vielen Fällen das Einleiten von Luft wegen einer etwaigen oxydirenden Wirkung derselben auf Niederschlag, resp. Elektrolyt nicht statthaft; von den sonst leicht zu beschaffenden Gasen ist auch die Anwendung von Kohlensäure bei alkalischen Flüssigkeiten ausgeschlossen. Endlich giebt es Fälle bei welchen das Einblasen von Gasen überhaupt widersinnig erscheinen würde, so namentlich wenn der Elektrolyt flüchtige Stoffe, wie Ammoniak, Schwefelammonium, Blausäure etc. enthält.

Vor Kurzem wurde von L. C. Levoir[1]) ein Apparat zur elektrolytischen Bestimmung von Metallen beschrieben, bei welchem die positive Elektrode unterhalb der negativen angebracht ist und die Mischung des Elektrolyten durch den an der erstgenannten Elektrode auftretenden Sauerstoff bewirkt wird.

Wenn auch anerkannt werden muss, dass diese Methode in einigen Fällen zum Ziel führen kann, so ist sie doch aus folgenden Gründen keiner allgemeineren Anwendung fähig.

Wir haben es nämlich nicht bei allen elektrolytischen Metallfällungen mit einer zur Erzielung des gewünschten Effectes genügend lebhaften Gasentwicklung an der positiven Elektrode zu thun. Ferner kann es nicht in allen Fällen angezeigt erscheinen, die ausgefällten Metallniederschläge mit Sauerstoff in Berührung zu bringen, auch kann die grosse Oberfläche der positiven Elektrode im Levoir'schen Apparat zu einer unnöthigen Oxydation des Elektrolyten Veranlassung geben. Endlich entbehren wir bei der zu besprechenden Vorrichtung alle diejenigen Vortheile, welche die Ausfällung elektrolytischer Niederschläge innerhalb einer Platinschale mit sich bringt, was bei nicht durchaus fest haftenden Niederschlägen sehr bedenklich erscheint.

[1]) Z. anal. Ch. 28, 63.

Diese Ueberlegungen entscheiden wohl ohne Weiteres zu Gunsten der mechanisch betriebenen Rührvorrichtungen, bei welchen die gerügten Uebelstände nicht in Betracht kommen können, und welche sich, beim Vorhandensein der nöthigen (sehr geringen, jedoch constant wirkenden) Betriebskraft, wie ich zeigen werde, an jedem elektrolytischen Apparat ohne Abänderung desselben leicht anbringen lassen.

Was zunächst die

Rührvorrichtungen für elektrolytische Apparate zur quantitativen Metallfällung in Platinschalen

anlangt, so habe ich bereits angedeutet[1]), dass man am einfachsten die positive Elektrode selbst als Rührwerk benutzen kann, indem man sie um ihre Achse in langsame rotirende Bewegung versetzt.

Die hierzu nöthigen Vorrichtungen sind in Fig. 1, 2 und 3 Taf. I abgebildet; für die entsprechenden Theile des „Universalstativs" sind die auf Taf. VI des 33. Bandes dieses Journals vorhandenen Bezeichnungen beibehalten. Ich benutze diese Gelegenheit, um zugleich die Disposition der Apparate auf den Arbeitsplätzen des hiesigen Laboratoriums vorzuführen.

An jedem der 6 Plätze des Arbeitstisches ist eine verticale Treibwelle *AA* mit verstellbarer, bei *T* festzuklemmender Riemenscheibe *C* angebracht (s. Fig. 3). Das obere Ende der Treibwelle trägt eine feste Riemenscheibe *H*, das untere Ende läuft mit Stahlspitze in einem Stahllager mit Oelbehälter. Mittelst eines über die Treibscheiben geschlungenen Riemenlaufs ohne Ende *JJ* werden sämmtliche Treibwellen gleichzeitig, von einem Centralpunkt aus, durch einen kleinen Doppelcylinderwassermotor, System Schaltenbrand und Möller, in Bewegung gesetzt.[2])

Die Uebertragung der Bewegung der Scheibe *C* auf die zur Bewegung der positiven Elektrode dienende Scheibe C_1

---

[1]) A. a. O. S. 476.

[2]) Die Arbeitsleistung dieser kleinen sehr compendiösen Kraftmaschine beträgt $^1/_{50}$—$^1/_{20}$ Pf.-Kr.; der Wasserverbrauch, je nach Hub- und Tourenzahl, 3—15 Lit. pro Minute. Der Kolbenhub ist mittelst einer Handschraube verstellbar, so dass der Wasserverbrauch ganz der jeweiligen Kraftleistung angepasst werden kann.

geschieht am einfachsten mittelst einer weichen, etwa 2 Mm. starken Schnur, deren Enden man nach vollzogener Feststellung beider Riemenscheiben durch einen Knoten verbindet.

Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Rührachse A_1 soll bei den hier in Betracht kommenden Versuchen 120—150 Touren pro Minute betragen; für anderweitige Dispositionen kann sie bis auf 1500—1600 Touren pro Minute gesteigert werden.

Man hat es in der Hand, durch passende Combination der Bewegungsübertragung an beiden (mit doppeltem Schnurlauf versehenen) Scheiben C und C_1, bei gleichbleibender Geschwindigkeit der Treibwellen, resp. des Motors, an den Arbeitsplätzen die Geschwindigkeit der Rührachsen innerhalb weiter Grenzen zu verändern und zwar bis zum Verhältniss 1:7.

Als Nachtheil der beschriebenen kleinen mechanischen Anlage könnte man vielleicht den Umstand bezeichnen, dass auch die unbenutzten Treibwellen jederzeit mitlaufen müssen, was einen Kraftverlust bedingt. Dem gegenüber bemerke ich, dass gerade durch eine solche Anordnung man einen gleichmässigen Betrieb am sichersten erreichen kann.

Es ist nämlich der zur gleichzeitigen Bewegung sämmtlicher Treibwellen zu überwindende Widerstand viel grösser als der Widerstand, welcher sich beim Einschalten eines oder mehrerer Rührwerke ergiebt; das Ein- und Aushängen der Rührvorrichtungen an den einzelnen Arbeitsplätzen übt daher einen nur unbedeutenden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Bewegung des unter hohem Druck (5 Atmosphären) und grösserer Wasserzufuhr arbeitenden Wassermotors.

Auf die Nützlichkeit und Annehmlichkeiten solcher Rührvorrichtungen auch bei rein chemischen Arbeiten will ich nur hingewiesen haben.

Da es nun anzunehmen ist, dass nicht Jeder im Stande ist, eine der beschriebenen ähnliche Anlage zu benutzen, so möchte ich mir erlauben, als Ersatz dafür die Benutzung kleiner, transportabler, durch Federuhrwerke bewegter Motoren mit vertikal angebrachten Treibwellen zu empfehlen. Diese Apparate lassen sich sehr compendiös herstellen und kann ihre Achsengeschwindigkeit durch einfache Vorrichtungen inner-

halb weiter Grenzen regulirt werden; man montirt sie zweckmässig auf einer schweren Fundamentplatte, so dass sie keiner besonderen Befestigung am Arbeitstisch bedürfen.[1])

Die Benutzung kleiner Turbinenmotoren, wie sie häufig in Laboratorien zu finden sind, kann ich nicht empfehlen, weil man mit diesen Apparaten, namentlich bei geringer Beanspruchung ihrer Leistung, keine genügend constante Wirkung erzielen kann; eher könnte vielleicht die Anwendung von durch warme Luft getriebener Windräder[2]) in Betracht kommen.

Die Verbindung der positiven Elektrode mit der Rührachse A_1 geht aus der Fig. 1 (Vertikalschnitt nach der Achse) hervor. Das untere Ende des Muffs K ist mit einer selbstcentrirenden Vorrichtung versehen, bestehend aus vier federnden Backen (s. Fig. 2) mit äusserem konischen Gewinde, welche, durch Anziehen der ebenfalls konisch ausgedrehten Schraubenmutter M zusammengedrückt werden können und auf diese Weise die eingesteckte Elektrode fest halten; bei N wird der Muff mit der Rührachse verbunden. Eine bei L auf diese letztere gesteckte schalenförmige Gummischeibe hat den Zweck, die von den Achsenlagern etwa abfallenden Verunreinigungen zurückzuhalten; zum Schmieren der Rührachse wird Oleonaphta verwendet.

Zur Erzeugung der Rührwirkung ist es nicht nothwendig, an der positiven Elektrode irgend welche specielle Vorrichtungen anzubringen, sondern es genügt, ihrer Randebene gegen die Horizontale eine schwache Neigung zu gehen (s. Fig. 1); der Winkel zwischen xx und x_1x_1 beträgt etwa 5^0.

Unter diesen Umständen erzielt man, selbst bei Anwendung von Elektroden mit flachen Scheiben, eine ganz vorzügliche und gleichmässige Mischung der Flüssigkeit; dabei ist die Oberflächenbewegung des Elektrolyten eine nur ganz unbedeutende und somit die Abscheidung der Niederschläge an den Rändern in keiner Weise beeinträchtigt.

Der Träger der Rührachse P, zugleich als Stromzuleiter zur positiven Elektrode dienend, ist bei Q durch eine Zwischen-

[1]) Auf meine Veranlassung befasst sich das physikal.-mechan. Institut von Böhm und Wiedemann (München) mit der Construction solcher Federmotoren in verschiedenen Dimensionen.

[2]) Vergl. Ostwald, Z. physik. Ch. 2, 565.

lage aus Hartgummi von der Metallmasse des Stativs isolirt und wird bei *n* mit dem Stromkreis verbunden, während die Zuleitung zur Platinschale vermittelst der Metallmasse des Stativs bei *m* geschieht; zur Verbindung dienen biegsame isolirte Drahtlitzen.

Die leitende Verbindung zwischen der Rührachse und ihrem Träger ist wegen der Grösse der sich berührenden, resp. reibenden Metalloberflächen dieser Theile eine durchaus vollkommene und wird durch die Anwendung von Oleonaphta als Schmiermittel in keiner Weise beeinflusst, wie das auch durch genaue Messungen festgestellt wurde.

Will man die beschriebene Rührvorrichtung benutzen, so müssen die betreffenden Theile des Apparates vor der Beschickung der Platinschale mit dem Elektrolyten in passende Lage gebracht werden; man überzeugt sich durch einen Versuch, ob die Centrirung der Elektrode eine richtige ist und hilft eventuell nach. Nun wird die Rührvorrichtung sammt Elektrode und Deckglas *U* gehoben, die Schale gereinigt, gewogen und beschickt, und danach die genannten Theile wieder gesenkt, resp. die Elektrode in den richtigen Abstand von der Platinschale gebracht.[1])

Alsdann wird die Scheibe *C* auf die Höhe der Scheibe C_1 gehoben, und kann der Schnurlauf auf die oben angedeutete Weise angebracht werden.

Was die übrigen Theile des „Universalstativs" anlangt, so verweise ich auf die mehrfach citirte Abhandlung.

In Fig. 3 ist bei *Z* der für den „Stempelrheostat"[2]) reservirte Platz angedeutet; bei *W* befindet sich eine einfache Wippe mit Quecksilbercontacten, welche durch Hebung und Drehung des Deckels um 90° gehandhabt wird und so eingerichtet ist, dass ein Verspritzen des Quecksilbers unter keinen Umständen stattfinden kann. Die zu den Wippen führenden Hauptleitungen sind hinter der abnehmbaren oberen Hälfte der Rückwand des Tischaufsatzes angebracht.

Ueber die

Benutzung von Rührvorrichtungen bei elektro-

---

[1]) Letzteres kann mittelst eines getheilten Elektrodenträgers in einer wohl nicht näher anzugebenden Weise geschehen. Vergleiche übrigens dies. Journ. **33**, 475.

[2]) Dies. Journ. [2] **37**, 375.

lytischen Apparaten mit unbeweglichen Elektroden,

also bei Zusammenstellungen mit zwei eingesenkten Elektroden, mit Quecksilberelektroden etc., kann ich mich sehr kurz fassen.

In Fig. 4 finden sich einige zweckmässige Formen von Rührwerken aus Glas, welche man sich leicht anfertigen kann, abgebildet. *a* ist ein Rührer mit gegen die Achse flachgedrückten Schraubenwindungen; der Rührer *b*, mit gewöhnlichen Schraubenwindungen, ist speciell zum Rühren zwischen zwei sehr nahe (bis 2 Cm.) liegenden Elektrodenflächen bestimmt.

Die Vorrichtung *c* wird bei Anwendung einer Quecksilberelektrode benutzt: der untere Theil derselben rührt die Oberfläche des Quecksilbers, während die Schraubenschnecke zur Bewegung des Elektrolyten bestimmt ist. Das bei *d* abgebildete Rührwerk dient zur Bewegung der Flüssigkeit zwischen zwei concentrisch angebrachten Mantelelektroden oder auch um eine Mantelelektrode herum.

Zur Verbindung solcher Rührwerke mit den Rührachsen werden sie in Messinghülsen eingekittet (am besten mit einem Gemisch aus 2 Gew.-Thln. Kolophonium und 1 Gew.-Thl. Guttapercha) und mittelst des Muffes M_1 angeschlossen (s. Fig. 4a).

Die Träger solcher Rührvorrichtungen unterscheiden sich von den vorher beschriebenen nur durch die Abwesenheit der isolirenden Hartgummilage und werden entweder am „Universalstativ“ oder, wenn die Dimensionen des elektrolytischen Apparates das nicht zulassen, an einem gewöhnlichen Laboratoriumsstativ mit schwerer Fundamentplatte befestigt.[1])

Bei der demnächst stattfindenden Veröffentlichung der im hiesigen Laboratorium über quantitative Analyse mittelst Elektrolyse angestellten Versuche werde ich mir erlauben, näheres über den wichtigen Einfluss der Bewegung des Elektrolyten auf den Verlauf von Metallfällungen mitzutheilen. Einstweilen will ich nur hervorheben, dass die erzielten Resultate, wenn auch nicht unerwartet, mitunter geradezu überraschend waren.

München, Juni 1889. Elektrochemisches Laboratorium der k. techn. Hochschule.

[1]) Die oben beschriebenen Rührvorrichtungen fanden in den mechanischen Werkstätten von Wachter u. Morstadt in München eine sehr exacte Ausführung und können von dieser Firma bezogen werden.

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Achtzehnte Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth von Carbonsäuren der aromatischen Reihe

von

F. Stohmann, Cl. Kleber und H. Langbein.

Alle im Nachfolgenden verzeichneten Bestimmungen der Wärmewerthe sind unter Verwendung der Berthelot'schen Bombe, in auf 24 Atm. comprimirtem Sauerstoff, nach dem in Abh. XVI[1]) beschriebenen Verfahren, ausgeführt.

A. Einbasische Säuren.

1. Benzoësäure. $C_6H_5.COOH$ oder $C_7H_6O_2$. 122.

Zur Controlle unserer früheren Bestimmungen (Abh. XIII[2]), bei denen Benzoësäure unter gewöhnlichem Drucke verbrannt war, haben wir dieselbe jetzt in der Bombe verbrannt. Die dazu verwandte Säure ist in strömendem Wasserdampf destillirt und aus Wasser mehrfach umkrystallisirt. Schmelzp. 120°.[3])

Wärmewerth der Benzoësäure[4]):

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	6324,2	771,5	
2.	6313,8	770,3	
3.	6322,3	771,3	
4.	6331,0	772,4	
Mittel	6322,3	771,4	für constantes Volum
		771,7	für constanten Druck
	Bildungswärme	93,3 Cal.	

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 503. [2]) Das. **36**, 1.

[3]) Wir bedienen uns zur Bestimmung der Schmelz- und Siedepunkte regelmässig der verkürzten Thermometer. Unsere Angaben entsprechen daher „corrigirten" Werthen.

[4]) Die Einzelbeobachtungen, aus denen sich die Versuchsergebnisse ableiten, finden sich am Schluss dieser Abhandlung in einer Tabelle vereint.

Unsere früheren Bestimmungen hatten im Mittel von 10 Beobachtungen 770,5 Cal. für constanten Druck ergeben. Die Verbrennungswärme der Benzoësäure für constanten Druck ist nach:

Berthelot u. Louguinine[1])	771,6 Cal. pro Mol.
Berthelot u. Recoura[2])	774,4 „ „ „

2. Ortho-Oxybenzoësäure, Salicylsäure.

$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$ oder $C_7H_6O_3$. 138.

Wir haben in Früherem (Abh. XV[3]) den Wärmewerth der Salicylsäure und der Paraoxybenzoësäure aus der Verbrennungswärme ihrer Aether abgeleitet. Im Besitz der Berthelot'schen Bombe haben wir directe Bestimmungen ausgeführt. Es diente dazu käufliche, von uns noch mehrfach umkrystallisirte Säure.

Wärmewerth der Salicylsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	5283,1 . . .	729,1	
2.	5285,7 . . .	729,4	
3.	5289,9 . . .	730,0	
Mittel	5286,2 . . .	729,5	für const. Volum u. Druck
	Bildungswärme	135,5	

Nach Berthelot und Werner[4]) ist die Bildungswärme der Salicylsäure 136,7 Cal., ihre Verbrennungswärme also 728,3 Cal. Durch directe Verbrennung fanden Berthelot und Recoura[5]) 734,99 Cal.

3. Meta-Oxybenzoësäure.

$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$ oder $C_7H_6O_3$. 138.

Durch vielfache Umkrystallisation von käuflicher Säure gereinigt. Doch ist es uns nicht gelungen, eine Säure zu erhalten, welche auf Zusatz von Eisenchlorid farblos geblieben wäre, vielmehr färbte sich die wässrige Lösung derselben mit Eisenchlorid röthlich. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes

[1]) Ann. Chim. [6] **13**, 331. [2]) Das. 317.
[3]) Dies. Journ. [2] **36**, 362.
[4]) Ann. Chim. [6] **7**, 160. [5]) Das. **13**, 320.

begann die Säure im Röhrchen bei 194° zu erweichen und wurde bei 200° flüssig.

Wärmewerth der Meta-Oxybenzoësäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	5278,7	728,5	
2.	5282,2	728,9	
3.	5287,7	729,7	
Mittel	5282,9	729,0	für const. Volum u. Druck.
	Bildungswärme	136,0	

4. Para-Oxybenzoësäure.

$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$ oder $C_7H_6O_3$. 138.

Käufliche Para-Oxybenzoësäure wurde mehrfach aus Wasser und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle blieben jedoch stets gelblich gefärbt. Farblos wurden sie auf folgende Weise erhalten: Die bei 130° von Krystallwasser befreite Säure wurde mit viel Xylol gekocht, worin sie sehr schwer löslich ist, und durch allmählichen Zusatz von absolutem Alkohol in Lösung gebracht. Beim Erkalten schieden sich noch gelblich gefärbte kurze, dicke Prismen ab, welche von der nun farblosen Lösung getrennt wurden. Diese Lösung wurde zur Verflüchtigung des Alkohols gekocht, wobei sich schon während des Siedens farblose Krystalle abschieden, während der Rest beim Erkalten farblos und wasserfrei auskrystallisirte. Schmelzpunkt der Säure 213°. Die Verbrennungen wurden sowohl mit der aus Wasser und Alkohol krystallisirten, (1 bis 3), wie auch mit der völlig farblosen Säure ausgeführt (4 und 5). Beide gaben völlig identische Resultate.

Wärmewerth der Para-Oxybenzoësäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	5264,9	726,6	
2.	5256,3	725,4	
3.	5260,9	726,0	
4.	5259,5	725,8	
5.	5257,0	725,5	
Mittel	5259,7	725,9	für const. Volum u. Druck.
	Bildungswärme	139,1	

Nach Berthelot und Werner[1]) ist die Bildungswärme der Paraoxybenzoësäure 137,9 Cal., ihre Verbrennungswärme daher 727,1 Cal.

5. Methyl-Para-Oxybenzoësäure, Anissäure.

$C_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\COOH\end{cases}$ oder $C_8H_8O_3$. 152.

Das Präparat war uns von den Herren Schimmel u. Co., Leipzig, zur Verfügung gestellt. Dasselbe wurde von uns noch mehrfach aus Wasser und schliesslich aus Aether umkrystallisirt, es bildete schöne, farblose Prismen. Schmelzp. 182°.

Wärmewerth der Anissäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	5889,3 . . .	895,2	
2.	5878,0 . . .	893,4	
3.	5898,3 . . .	896,5	
4.	5893,4 . . .	895,8	
5.	5877,4 . . .	893,4	
Mittel	5887,3 . . .	894,9	für constantes Volum
		895,2	für constanten Druck.
Bildungswärme	. . .	132,8.	

6. β-Resorcylsäure. $C_6H_3\begin{cases}COOH\ 1.\\OH\ \ 2.\\OH\ \ 4.\end{cases}$ oder $C_7H_6O_4$. 154.

Von uns nach dem Verfahren von Bistrzycki und von Kostanecki[2]) durch Behandeln von reinem Resorcin mit primärem Kaliumcarbonat dargestellt. Aus heissem Wasser, unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Farblose Nadeln, die durch Trocknen bei 120° von Krystallwasser befreit wurden. Unter theilweiser Zersetzung bei 205° schmelzend.

[1]) Ann. Chim. [6] 7, 163.
[2]) Ber. 18, 1984.

Wärmewerth der β-Resorcylsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	4400,9	677,7	
2.	4393,8	676,6	
3.	4396,8	677,1	
4.	4399,3	677,4	
Mittel	4397,7	677,2	für constantes Volum
		676,9	für constanten Druck.
	Bildungswärme	188,1	

7. Gallussäure.

$C_6H_2\begin{cases}COOH & 1.\\ OH & 3.\\ OH & 4.\\ OH & 5.\end{cases}$ oder $C_7H_6O_5$. 170.

Handelsprodukt aus heissem Wasser umkrystallisirt. Feine Nadeln, durch Trocknen bei 120° von Krystallwasser befreit. Schmilzt unter Zersetzung zwischen 220° und 230°.

Wärmewerth der Gallussäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	3732,0	634,5	
2.	3735,5	635,0	
3.	3733,2	634,6	
Mittel	3733,6	634,7	für constantes Volum
		634,1	für constanten Druck.
	Bildungswärme	230,9	

8. Pyrogallolcarbonsäure.

$C_6H_2\begin{cases}COOH & 1.\\ OH & 2.\\ OH & 3.\\ OH & 4.\end{cases}$ oder $C_7H_6O_5$. 170.

Aus Pyrogallol, auf gleiche Weise wie die Resorcylsäure (s. oben) aus Resorcin, dargestellt. Bildet, aus Wasser krystallisirt, feine, seideglänzende Nadeln, welche durch Trocknen bei 110° vom Krystallwasser befreit wurden.

Die Säure ergab bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

1. 0,2000 Grm. Substanz = 0,0076 Grm. H_2O + 0,3617 Grm. CO_2.
2. 0,2062 Grm. Substanz = 0,0075 Grm. H_2O + 0,3715 Grm. CO_2.

	Procentisch:		
	Berechnet:	1.	2.
C	49,41	49,33	49,14
H	3,53	3,79	3,65

Wärmewerth der Pyrogallolcarbonsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	3725,0 . . .	633,2	
2.	3738,0 . . .	635,5	
Mittel	3731,5 . . .	634,3	für constantes Volum
		633,7	für constanten Druck.
	Bildungswärme	231,3	

9. Ortho-Toluylsäure. $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$ oder $C_8H_8O_2$. 136.

Die Ortho-, sowie die Paratoluylsäure wurde, nach dem von Sandmeyer[1]) angegebenen Verfahren, aus den entsprechenden Toluidinen dargestellt, indem die Toluidine durch Natriumnitrit in salzsaurer Lösung in Diazo-Toluolchloride und diese durch Cyankupferkalium in Tolunitrile verwandelt wurden, die ihrerseits durch Kochen mit Alkali in die entsprechenden Säuren übergeführt wurden. Die Metatoluylsäure war von Schuchardt bezogen. Alle drei Säuren wurden durch Destillation im Wasserdampfstrome und mehrfache Krystallisationen rein erhalten.

Schmelzpunkte der angewandten Präparate:

Ortho-Toluylsäure . . .	103° bis 104°
Meta-Toluylsäure . . .	108°
Para-Toluylsäure	179°

Wärmewerth der Ortho-Toluylsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	6827,9	928,6	
2.	6829,3	928,8	
3.	6831,1	929,0	
Mittel	6829,4	928,8	für constantes Volum
		929,4	für constanten Druck.
	Bildungswärme	98,6	

[1]) Ber. 17, 2653; 18, 1496.

10. Meta-Toluylsäure. $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$ oder $C_8H_8O_2$. 136.

Darstellung s. oben.

Wärmewerth der Meta-Toluylsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	6830,2 . . .	928,9	
2.	6828,6 . . .	928,7	
3.	6822,6 . . .	927,9	
Mittel	6827,1 . . .	928,5	für constantes Volum
		929,1	für constanten Druck.
	Bildungswärme	98,9	

11. Para-Toluylsäure. $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$ oder $C_8H_8O_2$. 136.

Darstellung s. oben.

Wärmewerth der Para-Toluylsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	6818,0 . . .	927,2	
2.	6807,8 . . .	925,9	
3.	6814,5 . . .	926,8	
4.	6819,1 . . .	927,4	
Mittel	6814,9 . . .	926,8	für constantes Volum
		927,4	für constanten Druck.
	Bildungswärme	100,6	

12. Phenylessigsäure. $\begin{cases}CH_2.C_6H_5\\COOH\end{cases}$ oder $C_8H_8O_2$. 136.

Die Säure wurde aus Benzylchlorid durch Ueberführung desselben in das Nitril und Zersetzung des letzteren mittelst concentrirter, wässriger Kalilösung dargestellt. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bildete die Säure farblose Blätter, welche zwischen 76° und 77° schmolzen.

Wärmewerth der Phenylessigsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	6851,8 . . .	931,8	
2.	6861,2 . . .	933,1	
3.	6860,9 . . .	933,1	
4.	6855,4 . . .	932,3	
Mittel	6857,3 . . .	932,6	für constantes Volum
		933,2	für constanten Druck.
	Bildungswärme	94,8	

13. Mesitylensäure. $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & 1.\\ CH_3 & 3.\\ COOH & 5\end{cases}$ oder $C_9H_{10}O_2$. 150.

Dargestellt durch Oxydation von Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure und Destilliren des Reactionsproduktes mit Wasserdampf, wobei die Mesitylensäure übergeht, während die gleichzeitig entstandene Uvitinsäure zurückbleibt. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Mesitylensäure bildete grosse, farblose Blätter. Schmelzp. 166°.

Wärmewerth der Mesitylensäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	7230,3 . . .	1084,5	
2.	7229,9 . . .	1084,5	
3.	7227,0 . . .	1084,0	
Mittel	7329,1 . . .	1084,3	für constantes Volum
		1085,2	für constanten Druck.
	Bildungswärme	105,8	

14. β-Phenylpropionsäure oder Hydrozimmtsäure.

$\begin{cases}CH_2.C_6H_5\\ CH_2\\ COOH\end{cases}$ oder $C_9H_{10}O_2$. 150.

Von Kahlbaum bezogenes, mehrfach umkrystallisirtes Präparat. Schmelzp. 48,7°.

Wärmewerth der Hydrozimmtsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	7227,6 . . .	1084,1	
2.	7236,3 . . .	1085,4	
3.	7228,1 . . .	1084,2	
Mittel	7230,7 . . .	1084,6	für constantes Volum
		1085,5	für constanten Druck.
	Bildungswärme	105,5	

15. β-Phenylacrylsäure oder Zimmtsäure.

$\begin{cases}CH.C_6H_5\\ \|\\ CH\\ COOH\end{cases}$ oder $C_9H_8O_2$. 148.

Schöne Krystalle, welche wir der Güte der Hrn. Schimmel u. Co. verdanken. Schmelzp. 133°.

Wärmewerth der Zimmtsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	7040,3 . . .	1042,0	
2.	7042,2 . . .	1042,2	
3.	7038,6 . . .	1041,7	
4.	7033,3 . . .	1040,9	
Mittel	7038,6 . . .	1041,7	für constantes Volum
		1042,3	für constanten Druck.
	Bildungswärme	79,7	

16. Para-Isopropylbenzoësäure oder Cuminsäure.

$$C_6H_4\begin{cases}CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\\COOH\end{cases} \text{ oder } C_{10}H_{12}O_2. \quad 164.$$

Präparat aus der Fabrik von Schimmel u. Co. Dasselbe wurde von uns durch langsames Verdunsten der ätherischen Lösung in grossen, bis 5 Cm. langen prismatischen Krystallen erhalten. Die Krystalle verlieren bei längerer Aufbewahrung ihre Durchsichtigkeit und verwandeln sich, unter Beibehaltung ihrer Aussengestalt, in weisse, porcellanartige Massen.

Wärmewerth der Cuminsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	7544,9 . . .	1237,4	
2.	7550,9 . . .	1238,3	
3.	7542,4 . . .	1237,0	
4.	7541,2 . . .	1236,8	
Mittel	7544,9 . . .	1237,4	für constantes Volum
		1238,6	für constanten Druck.
	Bildungswärme	115,4	

Berthelot und Louguinine[1]) fanden, nach Beseitigung eines Druckfehlers, 1239,9 Cal. für constanten Druck. Unsere Zahlen sind daher als identisch zu betrachten.

17. α-Naphtoësäure.

18. β-Naphtoësäure. $C_{10}H_7.COOH$ oder $C_{11}H_8O_2$.

Zur Darstellung der beiden Naphtoësäuren wurden 5 Thle. Naphtalin mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure 10 Stunden

[1]) Ann. Chim. [6] 13, 333.

lang bei einer Temperatur von 120° erhalten, in Wasser gegossen, vom nicht angegriffenen Theile des Naphtalins abfiltrirt und die Flüssigkeit mit Bleicarbonat neutralisirt. Die Bleisalze der α- und β-Naphtalinschwefelsäure, welche sich durch sehr verschiedene Löslichkeit unterscheiden, wurden durch Krystallisation von einander getrennt, jedes für sich durch Natriumcarbonat in das entsprechende Natriumsalz verwandelt und deren Lösungen zur Trockne verdampft. Die Natriumsalze wurden mit einem Ueberschuss von entwässertem Ferrocyankalium gemischt und das Gemenge in einem weiten Glasrohr mit abwärts gebogenem Schenkel destillirt. Die so erhaltenen Nitrile wurden im zugeschmolzenen Rohre drei Stunden lang mit alkoholischer Kalilösung auf 150° erhitzt und die aus der Lösung abgeschiedenen Carbonsäuren aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Schmelzpunkt der α-Naphtoësäure 161° bis 162°.

Schmelzpunkt der β-Naphtoësäure 181,5°.

Wärmewerth der α-Naphtoësäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	7170,7	1233,4	
2.	7171,3	1233,5	
3.	7154,5	1230,6	
4.	7160,9	1231,7	
5.	7156,6	1230,9	
Mittel	7162,8	1232,0	für constantes Volum
		1232,6	für constanten Druck.
	Bildungswärme	77,4	

Wärmewerth der β-Naphtoësäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	7141,2	1228,3	
2.	7149,8	1229,8	
3.	7134,2	1227,1	
4.	7133,3	1226,9	
5.	7134,4	1227,1	
Mittel	7138,6	1227,8	für constantes Volum
		1228,4	für constanten Druck.
	Bildungswärme	81,6	

B. Mehrbasische Säuren.

19. Ortho-Phtalsäure $C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ oder $C_8H_6O_4$. 166.

Die käufliche reine Säure wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Farblose Prismen, bei 184° schmelzend.

Wärmewerth der Ortho-Phtalsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	4644,7	771,0	
2.	4656,3	772,9	
3.	4656,2	772,9	
4.	4642,1	770,6	
Mittel	4649,8	771,9	für constantes Volum
		771,6	für constanten Druck.
	Bildungswärme	187,4	

20. Meta- oder Isophtalsäure.

$C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ oder $C_8H_6O_4$. 166.

Die Meta- und die Paraphtalsäure wurden zusammen durch sechstägiges Kochen von käuflichem Xylol mit Chromsäuremischung erhalten. Die aus der Lösung abgeschiedenen Krystalle wurden in Baryumsalze verwandelt, und das in Wasser leicht lösliche metaphtalsaure Baryum von dem schwer löslichen Parasalz durch Krystallisation getrennt. Das in farblosen Nadeln erhaltene metaphtalsaure Baryum wurde mit Salzsäure zersetzt, und die sich abscheidende Säure aus stark verdünntem Weingeist krystallisirt. Lange feine Nadeln, deren Schmelzpunkt annähernd bei 300° lag.

Wärmewerth der Meta-Phtalsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	4650,7	772,0	
2.	4634,0	769,2	
3.	4626,1	767,9	
4.	4622,9	767,4	
Mittel	4633,2	769,1	für constantes Volum
		768,8	für constanten Druck.
	Bildungswärme	190,2	

21. Para- oder Terephtalsäure.

$C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ oder $C_8H_6O_4$. 166.

Aus dem wie oben beschrieben erhaltenen Baryumsalz durch Salzsäure abgeschieden, wurde die Säure in Natriumcarbonat gelöst, durch Salzsäure gefällt und dieses noch mehrfach wiederholt.

Wärmewerth der Para-Phtalsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	4651,9 . . .	772,2	
2.	4647,6 . . .	771,5	
3.	4638,4 . . .	770,0	
Mittel	4646,0 . . .	771,2	für constantes Volum
		770,9	für constanten Druck.
	Bildungswärme	188,1	

22. Phtalsäureanhydrid.

$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O$ oder $C_8H_4O_3$. 148.

Käufliche Säure wurde destillirt und das Uebergegangene aus einer Mischung von Benzol und Ligroin umkrystallisirt. Die Krystalle bildeten lange, dicke Nadeln, deren Schmelzp. bei 128° und deren Siedep. bei 276° lag.

Zur Bestimmung des Wärmewerthes wurden 17 Verbrennungen ausgeführt, deren Einzelwerthe pro Gramm bereits in Abh. XVI[1]) gegeben sind. Daraus leitet sich als Mittel ab:

Wärmewerth des Phtalsäure-Anhydrids:

pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
5299,6 . . .	784,3	für constantes Volum
	784,0	für constanten Druck.
Bildungswärme	106,0	

23. Uvitinsäure oder Mesidinsäure.

$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & 1.\\COOH & 3.\\COOH & 5.\end{cases}$ oder $C_9H_8O_4$. 180.

Als Nebenprodukt bei der Darstellung der Mesitylensäure (s. S. 135) gewonnen, wurde die Uvitinsäure mehrfach aus

[1]) Dies. Journ [2] 39, 537.

Wasser umkrystallisirt und sublimirt. Farblose Nädelchen von 288° Schmelzp.

Wärmewerth der Uvitinsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	5159,5 . . .	928,7	
2.	5160,4 . . .	928,9	
3.	5160,9 . . .	929,0	
Mittel	5160,6 . . .	928,9	f. const. Vol. u. const. Druck.
	Bildungswärme	193,1	

24. Trimesinsäure. $C_6H_3\begin{cases}COOH\ 1.\\COOH\ 3.\\COOH\ 5.\end{cases}$ oder $C_9H_6O_6$. 210.

Trimesinsäure-Triäthyläther, welcher genau nach dem von Piutti[1]) angegebenen Verfahren, durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch gleicher Moleküle Ameisensäure- und Essigsäure-Aethyläther dargestellt war, wurde mit alkolischem Kali zerlegt, die abgeschiedene Säure in das unlösliche Baryumsalz verwandelt, und dieses mit der berechneten Menge von Schwefelsäure zersetzt. Die Säure wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin sie zwar in reichlicher Menge, aber sehr langsam löslich ist, gereinigt. Farblose, kurze Prismen, unterhalb des Schmelzpunktes sublimirend.

Wärmewerth der Trimesinsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	3655,7 . . .	767,7	
2.	3662,0 . . .	769,0	
3.	3660,9 . . .	768,8	
Mittel	3659,5 . . .	768,5	für constantes Volum
		767,6	für constanten Druck.
	Bildungswärme	285,4	

25. Pyromellithsäure. $C_6H_2(COOH)_4$ oder $C_{10}H_6O_8$. 254.

1 Thl. mellithsaures Natrium wurde mit $1^1/_2$ Thln. concentrirter Schwefelsäure in Mengen von jedesmal 5 Grm. destillirt. Das übergehende Anhydrid wurde durch anhaltendes Kochen mit Wasser in die Säure verwandelt und diese mehr-

[1]) Ber. 20, 537.

fach aus Wasser umkrystallisirt. Sie bildet trikline Tafeln, welche ihr Krystallwasser bei 110° verlieren und bei 264° schmelzen.

Wärmewerth der Pyromellithsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	3056,6 . . .	776,4	
2.	3074,4 . . .	780,9	
3.	3066,8 . . .	778,9	
4.	3067,7 . . .	779,2	
Mittel	3066,4 . . .	778,9	für constantes Volum
		777,4	für constanten Druck.
	Bildungswärme	369,6	

26. Mellithsäure. $C_6(COOH)_6$ oder $C_{12}H_6O_{12}$. 342.

Die Reindarstellung der Mellithsäure gelingt sehr schwer, insofern als ihr hartnäckig Spuren von Basen anhängen, von denen sie äusserst schwierig zu befreien ist. Am zweckmässigsten erwies sich, aus reinem mellithsauren Ammonium das Silbersalz darzustellen und dieses nach genügendem Waschen mit Salzsäure zu zersetzen. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung der Mellithsäure wurde, um den ihr fest anhaftenden Ueberschuss an Salzsäure zu entfernen, im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand anhaltend auf eine Temperatur von 100° erwärmt, dann in wenig Wasser aufgenommen und die Lösung im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht.

Die Mellithsäure lässt sich auf gewöhnliche Weise im comprimirten Sauerstoff nicht entzünden. Das weissglühende Kügelchen von Eisenoxyduloxyd schmilzt in die aus der Säure geformte Pastille ein und erkaltet, ohne die Substanz zu verändern. Legt man Naphtalin auf die Pastille, so brennt dieses vollständig ab und bringt kaum mehr als eine ganz oberflächliche, nicht in die Tiefe eindringende Schmelzung der Säure hervor. Wir erreichten eine Verbrennung erst, indem wir die Oberfläche der Pastille mit Stearinsäure überzogen. Zu dem Behufe wurde die im Platinschälchen gewogene Pastille mit etwas gewöhnlicher Kerzenstearinsäure überschüttet und im Dampftrockenschranke bis zum Schmelzen der Stearinsäure erwärmt. Vor dem Erkalten wurde auf die Oberfläche der Pastille noch ein festes Stückchen Stearinsäure gelegt und dieses durch An-

schmelzen mit der Hauptmasse vereint. Die Gewichtszunahme des Schälchens ergab die Menge der angewandten Stearinsäure.

Der als Correction anzubringende Wärmewerth der Stearinsäure war durch besondere Verbrennungen ermittelt. Dieselben ergaben:

	pro Grm.
1.	9371,5 cal.
2.	9369,4 „
3.	9375,2 „
4.	9372,8 „
5.	9372,7 „
6.	9383,3 „

Mittel 9374,1 cal. für constantes Volum.

Die Bestimmungen der Mellithsäure ergaben folgende Werthe:

1.	Substanz 0,9547 Grm.		
	ϑ_n corr. 17,3677°		
	ϑ_1 16,2969°		
	$\vartheta_n - \vartheta_1$ 1,0708° × 2500		2677,0 cal.
	Correct. f. Eisen	9,1	—
	„ „ HNO_3	4,7	—
	„ „ 0,0482 Grm. Stearins.	451,8	465,6 „
	0,9547 Grm. Mellithsäure		2211,4 cal.
	1 „ „		2316,3 „
	1 Mol. „		792,2 Cal.
2.	Substanz 1,2421 Grm.		
	ϑ_n corr. 18,3346°		
	ϑ_1 17,0823°		
	$\vartheta_n - \vartheta_1$ 1,2523° × 2500		3130,8 cal.
	Correct. f. Eisen	9,1	—
	„ „ HNO_3	4,6	—
	„ „ 0,0267 Grm. Stearins.	250,3	264,0 „
	1,2421 Grm. Mellithsäure		2866,8 cal.
	1 „ „		2308,0 „
	1 Mol. „		789,3 Cal.
3.	Substanz 1,1308 Grm.		
	ϑ_n corr. 18,8441°		
	ϑ_1 17,5595°		
	$\vartheta_n - \vartheta_1$ 1,2846° × 2500		3211,5 cal.
	Correct. f. Eisen	9,1	—
	„ „ HNO_3	4,8	—
	„ „ 0,0621 Grm. Stearins.	582,1	596,0 „
	1,1308 Grm. Mellithsäure		2615,5 cal.
	1 „ „		2313,0 „
	1 „ „		791,0 Cal.

Wärmewerth der Mellithsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	2316,3	792,2	
2.	2308,0	789,3	
3.	2313,0	791,0	
Mittel	2312,4	790,8	für constantes Volum
		788,2	für constanten Druck.
Bildungswärme		546,8	

Uebersicht der Verbrennungs- und Bildungswärmen:

		Mol.-Gew.	Verbrennungsw. Cal.	Bildungswärme Cal.
Benzoësäure	$C_7 H_6 O_2$	122	771,7	93,3
O Oxybenzoësäure	$C_7 H_6 O_3$	138	729,5	135,5
M-Oxybenzoësäure	$C_7 H_6 O_3$	138	729,0	136,0
P-Oxybenzoësäure	$C_7 H_6 O_3$	138	725,9	139,1
Methylparaoxybenzoësäure	$C_8 H_8 O_3$	152	895,2	132,8
β-Resorcylsäure	$C_7 H_6 O_4$	154	676,9	188,1
Gallussäure	$C_7 H_6 O_5$	170	634,1	230,9
Pyrogallolcarbonsäure	$C_7 H_6 O_5$	170	633,7	231,3
O-Toluylsäure	$C_8 H_8 O_2$	136	929,4	98,6
M-Toluylsäure	$C_8 H_8 O_2$	136	929,1	98,9
P-Toluylsäure	$C_8 H_8 O_2$	136	927,4	100,6
Phenylessigsäure	$C_8 H_8 O_2$	136	933,2	94,8
Mesitylensäure	$C_9 H_{10} O_2$	150	1085,2	105,8
β-Phenylpropionsäure	$C_9 H_{10} O_2$	150	1085,5	105,5
β-Phenylacrylsäure	$C_9 H_8 O_2$	148	1042,3	79,7
Para-Isopropylbenzoësäure	$C_{10} H_{12} O_2$	164	1238,6	115,4
α-Naphtoësäure	$C_{11} H_8 O_2$	172	1232,6	77,4
β-Naphtoësäure	$C_{11} H_8 O_2$	172	1228,4	81,6
O-Phtalsäure	$C_8 H_6 O_4$	166	771,6	187,4
M-Phtalsäure	$C_8 H_6 O_4$	166	768,8	190,2
P-Phtalsäure	$C_8 H_6 O_4$	166	770,9	188,1
Phtalsäureanhydrid	$C_8 H_4 O_3$	148	784,0	106,0
Uvitinsäure	$C_9 H_8 O_4$	180	928,9	193,1
Trimesinsäure	$C_9 H_6 O_6$	210	767,6	285,4
Pyromellithsäure	$C_{10} H_6 O_8$	254	777,4	369,6
Mellithsäure	$C_{12} H_6 O_{12}$	342	788,2	546,8

Aus vorstehenden Zahlen lassen sich folgende allgemeine Beziehungen ableiten:

1. Wärmewerthe isomerer Verbindungen.

Unter den untersuchten Säuren haben wir eine ganze Reihe von Isomerien:

	Verbrennungs-Wärme: Cal.	Bildungs-Wärme: Cal.
Die Oxybenzoësäuren:		
Ortho	729,5	135,5
Meta	729,0	136,0
Para	725,9	139,1
Die Toluylsäuren:		
Ortho	929,4	98,6
Meta	929,1	98,9
Para	927,4	100,6
Die Phtalsäuren:		
Ortho	771,6	187,4
Meta	768,8	190,2
Para	770,9	188,1
Die Trioxybenzoësäuren:		
Gallussäure	634,1	230,9
Pyrogallolcarbonsäure	633,7	231,3

Bei diesen, sich nur durch Stellungsisomerie unterscheidenden Säuren ist daher der Wärmewerth so gut wie gleich, doch verdient hervorgehoben zu werden, dass ein kleiner Unterschied zwischen den Ortho- und Parasäuren zu bestehen scheint, insofern als in allen drei Reihen die Parasäure eine etwas geringere Verbrennungs- und dem entsprechend eine etwas höhere Bildungswärme zeigt, als die zugehörige Orthosäure. Gleiches ist von Berthelot ebenfalls für die Oxybenzoësäuren beobachtet. Bei der Geringfügigkeit der Abweichungen werden wir bei der folgenden Besprechung, da wo wir auf diese Säuren zurückzukommen haben, uns der aus den drei Säuren sich ergebenden Durchschnittszahlen bedienen, also:

	Verbrennungs-Wärme: Cal.	Bildungs-Wärme: Cal.
Oxybenzoësäuren	728,1	136,9
Toluylsäuren	928,6	99,4
Phtalsäuren	770,4	188,6
Trioxybenzoësäuren	633,9	231,1

Die beiden Naphtoësäuren unterscheiden sich von einander durch die Stellung der Carboxylgruppen zum nicht substituirten Benzolring. Auch hier machen sich so geringe Verschiedenheiten geltend, dass man den Wärmewerth beider Säuren als identisch betrachten kann:

	Verbrennungs-Wärme: Cal.	Bildungs-Wärme: Cal.
α-Naphtoësäure	1232,6	77,4
β-Naphtoësäure	1228,4	81,6
Mittel	1230,5	79,5

Bei der Phenylessigsäure, verglichen mit den drei, ihr isomeren, Toluylsäuren, scheint eine Verschiedenheit der Wärmewerthe vorhanden zu sein.

	Verbrennungs-Wärme: Cal.	Bildungs-Wärme: Cal.
Phenylessigsäure	933,2	94,8
Toluylsäure . .	929,4—929,1—927,4	98,6—98,9—100,6

Diese Verschiedenheit wird aber sofort zweifelhaft, wenn man die Wärmewerthe der Phenylpropionsäure und der Mesitylensäure, welche unter einander in denselben Beziehungen wie jene Säuren stehen, vergleicht:

Phenylpropionsäure . .	1085,5	105,5
Mesitylensäure	1085,2	105,8

Weitere Beispiele für die Gleichheit des Wärmewerthes isomerer, chemisch gleichartiger Verbindungen sind bereits in Abh. XI[1]) gegeben.

2. Differenzen des Wärmewerthes in den homologen Reihen.

Die der Benzoësäure homologen Säuren zeigen folgende Differenzen ihrer Verbrennungswärmen:

		Differenz:
Benzoësäure . . .	771,7 Cal.	
		156,9 Cal.
Toluylsäuren . . .	928,6 „	
		156,6 „
Mesitylensäure. . .	1085,2 „	
		153,4 „
Cuminsäure	1238,6 „	

Sehr nahezu gleiche Verschiedenheiten ergeben sich auch

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 31.

beim Vergleich der Verbrennungswärme der Phtalsäure mit der ihr zunächst homologen Uvitinsäure:

		Differenz:
Phtalsäure	770,4 Cal.	158,5 Cal.
Uvitinsäure	928,9 „	

3. Beziehungen der Oxysäuren.

Die Benzoësäure, die Oxybenzoësäuren, die Resorcylsäure und die Gallussäure unterscheiden sich von einander durch Substitution von je einem, zwei oder drei Wasserstoffatomen durch ebenso viele Hydroxylgruppen. Es werden dadurch die Verbrennungs- und Bildungswärmen folgendermassen beeinflusst:

	Verbrennungswärme. Cal.	Differenz:
Benzoësäure $C_6H_5 . COOH$	771,7	43,6 Cal.
Oxybenzoësäuren $C_6H_4(OH) . COOH$	728,1	51,2 „
Dioxybenzoësäure $C_6H_3(OH)_2COOH$	676,9	43,0 „
Trioxybenzoësäure $C_6H_2(OH)_3COOH$	633,9	

	Bildungswärme. Cal.	Differenz:
Benzoësäure	93,3	43,6 Cal.
Oxybenzoësäuren	136,9	51,2 „
Dioxybenzoësäure	188,1	43,0 „
Trioxybenzoësäure	231,1	

Es weichen diese Werthe ziemlich erheblich von einander ab und zeigen namentlich nicht die Regelmässigkeit, welche wir früher (Abh. VIII[1]) für die entsprechenden Phenole gefunden hatten. Dort betrugen die Differenzen, welche durch den Eintritt einer Hydroxylgruppe, an Stelle eines Wasserstoffatomes, hervorgebracht wurden, 53,6 Cal. Es ist uns dies Veranlassung gewesen, die Wärmewerthe der hierhergehörenden Phenole von Neuem zu bestimmen. Das Nähere darüber einer besonderen Arbeit vorbehaltend, mögen hier nur die neu ermittelten Zahlen angeführt werden:

Phenol . .	732,3 Cal.
Resorcin . .	683,4 „
Pyrogallol .	639,0 „

Diese Zahlen sind in naher Uebereinstimmung mit den in Paris ermittelten Werthen:

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 470.

Phenol nach Berthelot und Vieille[1]) . . .	737,1	Cal.
„ „ Berthelot und Louguinine[2]) .	735,3	„
„ „ Denselben	734,3	„

Hydrochinon, isomer dem Resorcin: nach Berthelot und Louguinine[3]), nach Correction eines Rechenfehlers, 685,5 Cal.

Pyrogallol nach Berthelot u. Louguinine[4]) 633,3 Cal.

Nach den von uns neu ermittelten Werthen ergeben sich zwischen Benzol und den Oxybenzolen folgende Beziehungen:

	Cal.	Differenz:
Benzol, fest	777,3	
		45,0 Cal.
Oxybenzol	732,3	
		48,9 „
Dioxybenzol	683,4	
		44,4 „
Trioxybenzol	639,0	

Es finden sich daher hier durchaus entsprechende Differenzen wie bei den Oxysäuren. Bemerkenswerth ist, dass die Differenzen in beiden Reihen, bei den Phenolen, wie bei den Oxysäuren, zwischen den Oxy- und Dioxyverbindungen wahrnehmbar höher, als bei den übrigen Gliedern der beiden Reihen sind.

4. Bildung der Monocarbonsäuren aus den Kohlenwasserstoffen, resp. den Phenolen.

Benzoësäure, die Toluylsäuren, Mesitylensäure, Naphtoësäure leiten sich von Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin ab, indem ein Wasserstoffatom des Benzolkernes durch Carboxyl ersetzt wird. Auf gleiche Weise verhalten sich die Oxybenzoësäuren, Resorcylsäure und Gallussäure zu den entsprechenden Phenolen. Um eine Vergleichung zwischen den festen Säuren mit den zum Theil flüssigen Kohlenwasserstoffen ausführen zu können, ist es erforderlich, den Wärmewerth der letzteren auf den festen Zustand zu reduciren. Wir erhalten diesen vom festen Benzol ausgehend, indem wir, der Homologie entsprechend, zu dem Werthe des festen Benzols x156 Cal. hinzuaddiren.

Hiernach ergeben sich folgende Beziehungen:

---

[1]) Ann. Chim. [6] **10**, 453. [2]) Das. **13**, 327, 329.
[3]) Das. **13**, 337. [4]) Das. **13**, 339.

	Verbrennungs-Wärme:	Bildungs-Wärme:
Benzol fest . .	777,3 Cal.	— 6,3 Cal.
Benzoësäure . .	771,7 „	+ 93,3 „
Differenz . . .	—5,6 Cal.	+ 99,6 Cal.
Toluol, fest . .	933,3 Cal.	+ 0,7 Cal.
Toluylsäuren . .	928,6 „	+ 99,4 „
Differenz . . .	—4,7 Cal.	+ 98,7 Cal.
Xylol, fest . .	1089,3 Cal.	+ 7,7 Cal.
Mesitylensäure .	1085,2 „	+105,8 „
Differenz . . .	—4,1 Cal.	+ 98,1 Cal.
Naphtalin . . .	1233,6 Cal.	— 17,6 Cal.
Naphtoësäuren .	1230,5 „	+ 79,5 „
Differenz . . .	—3,1 Cal.	+ 97,1 Cal.
Phenol	732,3 Cal.	+ 38,7 Cal.
Oxybenzoësäuren	728,1 „	+136,9 „
Differenz . . .	—4,2 Cal.	+ 98,2 Cal.
Resorcin . . .	683,4 Cal.	+ 87,6 Cal.
Resorcylsäure .	676,9 „	+188,1 „
Differenz . . .	—6,5 Cal.	+100,5 Cal.
Pyrogallol . . .	639,0 Cal.	+132 Cal.
Trioxybenzoësäure	633,9 „	+231,1 „
Differenz . . .	—5,1 Cal.	+ 99,1 Cal.

Durch den Eintritt einer Carboxylgruppe in einen Kohlenwasserstoff der Benzolreihe oder in einen Körper der Phenolreihe, unter Vertretung eines Wasserstoffatoms, wir daher der Wärmewerth um 4,8 Cal. verringert, die Bildungswärme um 98,8 Cal. erhöhet.

Ganz in die gleiche Richtung fällt auch die Differenz zwischen Anissäure und Anisol. Da aber letzteres nur im flüssigen Zustande besteht, und kein Anhalt zur Schätzung der Schmelzwärme desselben vorhanden ist, so lassen sich beide Körper nicht in gleichem Aggregatzustande mit einander vergleichen. Es ist daher vorauszusehen, dass die Differenz hier um den Belang der Schmelzwärme höher ausfallen wird, als bei den Verbindungen, welche sich bei gleichem Aggregatzustande neben einander stellen lassen. Es ist:

	Verbrennungs-Wärme:	Bildungs-Wärme:
Anisol[1]), flüssig . .	901,3 Cal.	32,7 Cal.
Anissäure, fest . .	895,2 „	132,8 „
Differenz	—6,1 Cal.	+100,1 Cal.

[1]) Abh. XI, dies. Journ. [2] **35**, 22.

Hiernach ist die Umwandlung der Carbonsäuren in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe, resp. Phenole ein endothermer Process; für Benzoësäure und flüssiges Benzol z. B.:

$$\underset{771,7}{C_7H_6O_2\ (\text{fest})} = \underset{779,5}{C_6H_6\ (\text{flüssig})} + CO_2 - 7{,}8\ \text{Cal.}$$

Ebenso die Bildung der Oxybenzoësäuren aus Phenol und Kohlensäure:

$$\underset{38,7}{C_6H_6O\ (\text{fest})} + \underset{94}{CO_2} = \underset{136,9}{C_7H_6O_3} - 4{,}2\ \text{Cal.}$$

5. Beziehungen der Mono- und Polycarbonsäuren.

Nach der Wärmetönung, welche, ganz regelmässig im negativen Sinne verlaufend, bei der Bildung der Monocarbonsäuren eintritt, wäre zu erwarten, dass eine gleiche Abnahme der Verbrennungswärme erfolgen würde, wenn Benzoësäure in Phtalsäure, wenn diese in Trimesinsäure etc. übergeht, oder wenn eine einbasische Carbonsäure in eine zwei- und mehrbasische Carbonsäure umgewandelt wird. Dem ist aber nicht so. Die gefundenen Verbrennungswärmen sind:

Benzoësäure, Monocarbonsäure .	771,7 Cal.
Phtalsäure, Dicarbonsäure . . .	770,5 „
Trimesinsäure, Tricarbonsäure . .	767,5 „
Pyromellithsäure, Tetracarbonsäure	777,4 „
Mellithsäure, Hexacarbonsäure .	788,2 „

In gleichem Verhältniss stehen:

Toluylsäure, Monocarbonsäure . .	928,6 Cal.
Uvitinsäure, Dicarbonsäure . . .	928,9 „

Während den Mono-, Di- und Tricarbonsäuren wesentlich gleicher Wärmewerth zukommt, steigt derselbe bei der Tetra- und Hexacarbonsäure in ziemlich erheblichem, weit über die Grenze der Beobachtungsfehler hinausgehendem Maasse.

In ihren Bildungswärmen zeigen die fünf untersuchten Polycarbonsäuren folgende Differenzen:

		Differenz:
Benzoësäure . . .	93,3 Cal.	
Phtalsäuren . . .	188,6 „	95,3
Trimesinsäure . . .	285,4 „	96,8
Pyromellithsäure . .	369,6 „	84,2
Mellithsäure . . .	546,8 „	88,6 × 2

Verfolgt man die Bildung der Säuren aus Benzoësäure und Kohlensäure, so ergiebt sich folgende Reihe von Gleichungen:

$$\underset{93,3}{C_7H_6O_2} + \underset{94}{CO_2} = \underset{188,6}{C_8H_6O_4} - 1{,}3 \text{ Cal.}$$

$$\underset{93,3}{C_7H_6O_2} + 2\underset{188}{CO_2} = \underset{285,4}{C_9H_6O_6} - 4{,}1 \text{ Cal.}$$

$$\underset{93,3}{C_7H_6O_2} + 3\underset{282}{CO_2} = \underset{369,6}{C_{10}H_6O_8} + 5{,}7 \text{ Cal.}$$

$$\underset{93,3}{C_7H_6O_2} + 5\underset{470}{CO_2} = \underset{546,8}{C_{12}H_6O_{12}} + 16{,}5 \text{ Cal.}$$

6. Beziehungen der Säuren der aromatischen Reihe zu denen der Fettsäurereihe.

Die hier in Betracht kommenden Säuren: Benzoësäure, Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure lassen sich als Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure betrachten, in denen ein Atom Wasserstoff durch Phenyl ersetzt ist. In Abh. XVII[1]) haben wir an der Umwandlung des Benzols in Diphenyl, wie an der des Wasserstoffs in Benzoldampf, gezeigt, dass dieser Reaction eine Zunahme des Wärmewerthes von 717,0, resp. 718,5 Cal. entspricht. Zu ganz analogen Werthen kommen wir, wenn wir den Wärmewerth der festen Essigsäure und der festen Propionsäure mit denen der entsprechenden Phenylverbindungen vergleichen. Aus den früher[2]) ermittelten Wärmewerthen der flüssigen Fettsäuren leiten sich die der festen Säuren nach den von Pettersson[3]) für Ameisensäure und Essigsäure festgestellten Schmelzwärmen ab, wobei wir die der Propionsäure nach Analogie der anderen zu 3,6 Cal. annehmen.

Hiernach finden wir:

Phenylessigsäure	933,2 Cal.
Essigsäure, fest	210,7 „
Differenz	722,5 Cal.
Phenylpropionsäure . . .	1085,5 Cal.
Propionsäure, fest	364,3 „
Differenz	721,2 Cal.

Diese Zahlen sind daher in vollem Einklange mit den früher ermittelten, und wir werden später noch weitere Belege für den Werth dieser Substitution beibringen.

Um ein Weniges anders ist die Wärmetönung, welche sich bei dem Uebergange der Ameisensäure in Benzoësäure vollzieht. Auf Grundlage der für die fetten Säuren sich ergebenden Homologie-Verhältnisse hatten wir in Abh. IV[4]) den Wärme-

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 87.
[2]) Das. 32, 418.
[3]) Das. 24, 298.
[4]) Das. 32, 419.

werth der Ameisensäure zu 59,0 Cal. angenommen und hierfür eine Stütze in der von Thomsen beobachteten Zahl 60,2 Cal. gefunden. Hiernach würde der Wärmewerth der festen Ameisensäure 56,3 Cal. sein, und das Verhältniss von Benzoësäure zu Ameisensäure:

Benzoësäure	771,7 Cal.
Ameisensäure, fest . . .	56,3 „
Differenz	715,4 Cal.

In neuester Zeit ist die Verbrennungswärme der Ameisensäure von H. Jahn[1]) bestimmt und im flüssigen Zustande zu 62,87 Cal. gefunden, woraus sich für die feste Säure 60,2 Cal. ergiebt. Legt man diese Zahl der Vergleichung zu Grunde, so beträgt die Differenz zwischen Ameisensäure und Benzoësäure 711,5 Cal. Die Ameisensäure, welche in ihrem Verhalten gegenüber den sonstigen Säuren so manche Anomalien zeigt, scheint daher auch in thermischer Beziehung eine Ausnahmestellung einzunehmen. (Vergl. Abhandl. XIX.)

7. Beziehungen der Hydrozimmtsäure zur Zimmtsäure.

Beide Säuren $C_9H_{10}O_2$ und $C_9H_8O_2$ unterscheiden sich in ihrer empirischen Zusammensetzung durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff. Der Uebergang der Zimmtsäure in Hydrozimmtsäure entspricht daher der Gleichung:

$$\underset{1042,3}{C_9H_8O_2} + \underset{69}{H_2} = \underset{1085,5}{C_9H_{10}O_2} + 25,8 \text{ Cal.}$$

Es findet aber der weitere Unterschied statt, dass in der Hydrozimmtsäure die Kohlenstoffatome der Propionsäure durch einfache Bindung vereint sind, während in der Zimmtsäure doppelte Bindung des Kohlenstoffs, wie in der Acrylsäure vorhanden ist. Nach Horstmann[2]) erfolgt bei den gasigen Kohlenwasserstoffen, wenn eine einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen in eine doppelte Bindung übergeht, eine Verminderung des Wärmewerthes um 36,0 Cal. In diesem Falle entspricht diese Reaction einem Wärmeverlust von 43,2 Cal.:

$$\underset{1085,5}{C_9H_{10}O_2} = \underset{1042,3}{C_9H_8O_2} - 43,2 \text{ Cal.}$$

[1]) Ann. Phys. [2] 37, 417. [2]) Ber. 21, 2217.

Aehnliche Beziehungen ergeben sich, wie in einer späteren Abhandlung erörtert werden wird, bei der Vergleichung von Dibenzyl und Stilben, wo gleiche Verhältnisse obwalten.

8. Wärmetönung bei der Bildung des Phtalsäureanhydrides.

Vergleichen wir den Wärmewerth der Ortho-Phtalsäure mit dem ihres Anhydrides, so ergiebt sich:

Phtalsäureanhydrid	784,0 Cal.
Orthophtalsäure	771,6 „
Differenz	12,4 Cal.

Der Uebergang der Ortho-Phtalsäure zum Anhydrid erfolgt daher unter erheblicher Aufspeicherung von Wärme, er ist endotherm.

Dieselbe Zahl ergiebt sich für die Anhydridbildung bei der Benzoësäure und nach Berthelot bei der Essigsäure. Benzoësäureanhydrid ist nach unseren früheren Bestimmungen (Abh. XIII[1]) 1556,2, also:

Benzoësäureanhydrid	1556,2 Cal.
2 Mol. Benzoësäure	1543,4 „
Differenz	12,8 Cal.

Nach Berthelot:

Essigsäureanhydrid	433,0 Cal.
2 Mol. Essigsäure	420,0 „
Differenz	13,0 Cal.

Hiernach verläuft der Process auf gleiche Weise, wenn die Abspaltung des Wassers in einer zweibasischen Säure durch innere Anhydridbildung erfolgt, und wenn bei einbasischen Säuren die Anhydridbildung durch Vereinigung zweier Moleküle unter Abspaltung von Wasser geschieht.

Leipzig, im Juni 1889.

In nachstehenden Tabellen finden sich die Einzelbeobachtungen, welche zur Ableitung der obigen Werthe gedient haben, vereint. Der Wasserwerth des Apparates betrug in allen Fällen, mit Ausnahme der Bestimmung des Wärmewerthes des Phtalsäure-Anhydrides, 2500 Grm. Die beim Phtalsäure-Anhydride gültigen Wasserwerthe finden sich in den Tabellen verzeichnet.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **36**, 3.

Versuchs-Nr.	Substanz	v	v'	r	r'	$\sum_1^{n-1} \vartheta r$	$\frac{\vartheta_1 + \vartheta_n}{2}$	n	$\Sigma \Delta t$	ϑ_n (corr.)	ϑ_1	$\vartheta_n - \vartheta_1$	Correctionen Fe	Correctionen HNO_3	Correctionen Naphtalin
	Grm.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.		pp.	Grad	Grad	Grad	cal.	cal.	cal.
						1. Benzoësäure.									
1	1,1345	+0,52	−0,22	157,7	369,8	1246	264	5	+0,4	17,4925	14,6138	2,8787	9,1	7,6	5,8
2	1,0565	+0,52	−0,16	155,7	352,8	1200	255	5	+0,25	17,2610	14,5866	2,6744	9,1	6,4	—
3	1,0861	+0,60	+0,06	123,9	328,4	1090	227	5	−0,55	16,9110	14,1582	2,7528	9,1	6,2	—
4	1,0871	+0,74	0	126,7	331,7	1104	230	5	−0,4	16,9603	14,2003	2,7600	9,1	8,4	—
						2. Ortho-Oxybenzoësäure, Salicylsäure.									
1	1,1072	+0,04	−0,55	289,3	468,5	1665	375	5	+0,19	18,7426	16,3952	2,3474	9,1	9,9	—
2	1,1333	0	−0,53	290,7	463,9	1684	379	5	+1,8	18,8139	16,4102	2,4037	9,1	9,9	—
3	1,1716	+0,18	−0,28	210,2	392,1	1380	302	5	+0,9	17,8111	15,3245	2,4856	9,1	9,7	—
						3. Meta-Oxybenzoësäure.									
1	1,3053	+0,20	−0,39	159,6	360,9	1232	262	5	+1,1	17,4001	14,6356	2,7645	9,1	11,9	—
2	1,1796	+0,24	−0,36	162,0	344	1180	255	5	+1,1	17,1713	14,6710	2,4989	9,1	10,9	—
3	0,9490	+0,16	−0,28	178,6	325,0	1145	253	5	+0,9	16,9062	14,8922	2,0140	9,1	7,9	—
						4. Para-Oxybenzoësäure.									
1	1,0395	+0,14	−0,28	174,6	334,4	1173	256	5	+0,9	17,0333	14,8362	2,1971	9,1	10,8	—
2	0,9697	+0,32	−0,08	112,7	264,2	889,3	189,5	5	+0,1	16,0541	14,0069	2,0472	9,1	11,9	—
3	0,9973	+0,22	−0,20	139,0	293 0	1011	217	5	+0,6	16,4646	14,3575	2,1071	9,1	12,0	—
4	0,9232	+0,76	+0,14	225,9	372,1	1337	300	5	−0,9	17,4939	15,5454	1,9485	9,1	6,6	—
5	1,0477	+0,16	−0,46	366,2	528,8	1959	447	5	+1,6	19,6452	17,4362	2,2090	9,1	5,6	—
						5. Methyl-Para-Oxybenzoësäure, Anissäure.									
1	1,0504	+0,16	−0,48	141,4	321,2	1118	232	5	+1,6	16,8616	14,3804	2,4812	9,1	7,8	—
2	1,0073	+0,1	−0,52	149,8	321,3	1123	236	5	+1,8	16,8670	14,4914	2,3756	9,1	9,0	—
3	1,0440	+0,32	−0,36	94,8	274,9	928	186	5	+1,1	16,2216	13,7514	2,4702	9,1	8.6	—
4	1,0700	+0,42	−0,18	27,9	213,6	677	122	5	+0,45	15,3699	12,8406	2,5293	9,1	8,2	—
5	1,9559	+0,42	−0,20	117,3	233,0	977	201	5	+0,5	16,3174	14,0629	2,2545	9,1	9,0	—

Versuchs-Nr.	Substanz	v	v'	r	r'	$\sum_{1}^{n-1} \vartheta r$	$\frac{\vartheta_1 + \vartheta_n}{2}$	n	$\Sigma \Delta t$	ϑ_n (corr.)	ϑ_1	$\vartheta_n - \vartheta_1$	Correctionen		
													Fe	HNO_3	Naphtalin
	Grm.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.		pp.	Grad	Grad	Grad	cal.	cal.	cal.
	6. β-Resorcylsäure.														
1	1,1811	+0,24	—0,22	271,4	425,1	1539	349	5	+0,6	18,2409	16,1544	2,0865	9,1	9,2	—
2	1,1786	+0,46	—0,08	151,7	306,3	1059	229	5	—0,6	16,6113	14,5322	2,0791	9,1	10,1	—
3	1,1526	+0,40	0	91,5	242,2	807	167	5	—0,2	15,7437	13,7090	2,0347	9,1	9,9	—
4	1,1565	0	—0,36	215,3	363,8	1304	290	5	+1,2	17,4269	15,3841	2,0428	9,1	9,9	—
	7. Gallussäure.														
1	1,1692	+0,66	+0,08	222,2	353,5	1269	289	5	—0,7	17,2495	15,4967	1,7528	9,1	9,4	—
2	1,2527	+0,68	+0,10	230,4	371,5	1329,1	301,7	5	—0,8	17,4877	15,6091	1,8786	9,1	8,0	—
3	1,2126	+0,18	—0,18	351,7	485,2	1795	419	5	+0,5	19,0587	17,2414	1,8173	9,1	7,3	—
	8. Pyrogallolcarbonsäure.														
1	0,9953	+0,14	—0,15	159,2	267,6	965	214	5	+0,5	16,1118	14,6220	1,4898	9,1	7,9	—
2	0,9709	+0,21	—0,07	155,1	262,7	948	209	5	+0,15	16,0343	14,5757	1,4586	9,1	7,9	—
	9. Ortho-Toluylsäure.														
1	1,0645	+0,14	—0,50	205,2	416,8	1440	313	5	+1,6	18,1696	15,2538	2,9158	9,1	11,9	—
2	1,0249	+0,28	—0,28	147,6	353,2	1194	252	5	+0,8	17,2859	14,4778	2,8081	9,1	11,9	—
3	1,1365	+0,32	—0,30	228,5	364,7	1204	252	5	+0,8	17,4414	14,3265	3,1149	9,1	13,8	—
	10. Meta-Toluylsäure.														
1	1,0111	+0,50	—0,14	92,2	297,1	958	196	5	+0,2	16,5095	13,7391	2,7704	9,1	10,9	—
2	1,1025	+0,52	—0,20	94,5	317,4	1023	208	5	+0,4	16,7913	13,7719	3,0194	9,1	10,9	—
3	1,0307	+0,34	—0,22	138,3	345,6	1157	244	5	+0,6	17,1766	14,3561	2,8205	9,1	10,9	—
	11. Para-Toluylsäure.														
1	1,3273	+0,24	—0,56	138,1	401,9	1327	272	5	+1,8	17,9750	14,3467	3,6283	9,1	12,1	—
2	0,9935	+0 22	—0,28	139,1	337,4	1128	240	5	+0,8	17,0726	14,3588	2,7138	9,1	11,9	—
3	1,0819	0	—0,68	248,0	460,0	1622	355	5	+2,3	18,7865	15,8296	2,9569	9,1	10,6	—
4	1,0295	0	—0,66	251,5	453,6	1604	354	5	+2,3	18,6890	15,8733	2,8157	9,1	9,9	—

3	1,0819	0	−0,68	248,0	460,0	1622	355	5	+2,3	18,7865	15,8296	2,9569	9,1	10,6	—
4	1,0295	0	−0,66	251,5	453,6	1604	354	5	+2,3	18,6890	15,8733	2,8157	9,1	9,9	—

12. Phenylessigsäure.

1	1,2585	+0,36	−0,40	131,9	385,2	1267	260	5	+1,1	17,7284	14,2708	3,4576	9,1	11,9	—
2	1,0530	+0,20	−0,38	182,4	393,8	1340	290	5	+1,2	17,8452	14,9469	2,8983	9,1	11,9	—
3	1,0588	+0,10	−0,52	281,2	492,1	1744	388	5	+1,7	19,2002	16,2873	2,9129	9,1	8,9	—
4	1,1635	+0,34	−0,24	205,6	441,5	1489	325	5	+0,6	18,4717	15,2728	3,1989	9,1	11,9	—

13. Mesitylensäure.

1	1,0614	+0,18	−0,44	211,4	435,8	1508	325	5	+1,4	18,4189	15,3408	3,0781	9,1	12,0	—
2	1,0884	+0,20	−0,46	174,3	404,0	1372,3	291	5	+1,5	17,9926	14,8362	3,1564	9,1	12,9	—
3	1,1692	+0,34	−0,42	114,7	362,6	1184	241	5	+1,3	17,4280	14,0397	3,3883	9,1	11,9	—

14. Hydrozimmtsäure, β-Phenylpropionsäure.

1	0,8314	+0,56	−0,10	149,4	327,4	1137	239	5	+0,1	16,9130	14,5029	2,4101	9,1	7,2	—
2	0,9837	+0,36	−0,40	249,9	458,0	1634	355	5	+1,3	18,7179	15,8637	2,8542	9,1	8,0	—
3	0,9869	+0,96	+0,08	86,4	299,7	981	194	5	−0,8	16,5190	13,6585	2,8605	9,1	8,8	—

15. Zimmtsäure, β Phenylacrylsäure.

1	1,1289	+0,30	−0,60	227,4	459,5	1620	345	5	+2,0	18,7412	15,5550	3,1862	9,1	8,6	—
2	0,8506	+0,40	−0,20	218,4	395,5	1410	308	5	+0,5	17,8397	15,4370	2,4027	9,1	7,6	—
3	0,8166	+0,48	−0,14	211,0	381,5	1363	297	5	+0,3	17,6457	15,3394	2,3063	9,1	9,0	—
4	0,8173	+0,42	−0,26	232,0	401,7	1446	318	5	+0,7	17,9288	15,6227	2,3061	9,1	7,9	—

16. Cuminsäure, Para-Isopropylbenzoësäure.

1	0,9910	+1,10	+0,12	169,8	394,5	1357	283	5	−0,95	17,7956	14,7978	2,9978	9,1	8,4	—
2	1,0152	+0,60	−0,26	284,2	510,7	1826	399	5	+0,65	19,4147	16,3419	3,0728	9,1	7,2	—
3	1,0695	+0,54	−0,36	269,5	507,0	1797	379	5	+1,0	19,3726	16,1392	3,2334	9,1	7,8	—
4	1,0889	+0,58	−0,34	275,5	516,3	1836	397	5	+1,0	19,5130	16,2216	3,2914	9,1	7,8	—

17. α-Naphtoësäure.

1	1,0961	+1,04	0	172,4	407,7	1371	291	5	−0,6	17,9831	14,8321	3,1510	9,1	8,6	—
2	1,0665	+0,60	−0,22	111,4	337,3	1105	225	5	+0,4	17,0550	13,9888	3,0662	9,1	8,2	—
3	1,1309	+0,52	−0,30	178,1	415,9	1812	298	6	+1,0	18,1357	14,8922	3,2435	9,1	8,6	—
4	1,1099	+0,74	−0,18	57,9	292,7	1198	176	6	+0,3	16,4469	13,2610	3,1859	9,1	7,8	—
5	1,1340	+0,76	−0,16	183,2	424,3	1834	305	6	+0,2	18,2236	14,9702	3,2534	9,1	8,8	—

Versuchs-Nr.	Substanz	v	v'	r	r'	$\sum_{1}^{n-1} \vartheta r$	$\frac{\vartheta_1 + \vartheta_n}{2}$	n	$\Sigma \Delta t$	ϑ_n (corr.)	ϑ_1	$\vartheta_n - \vartheta_1$	Correctionen		
													Fe	HNO_3	Naphtalin
	Grm.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.		pp.	Grad	Grad	Grad	cal.	cal.	cal.
	18. β-Naphtoësäure														
1	1,2305	+1,40	+0,1	81,4	344,2	1075	214	5	−1,2	17,1145	13,5930	3,5215	9,1	7,4	—
2	1,1151	+0,92	+0,04	111,3	349,3	1125	231	5	−0,7	17,1928	13,9973	3,1955	9,1	6,9	—
3	1,0481	+0,72	−0,08	138,4	360,7	1158	251	5	−0,3	17,3557	14,3588	2,9969	9,1	5,8	—
4	1,0791	+0,76	−0,02	115,0	344,1	1098	231	5	−0,5	17,1267	14,0425	3,0842	9,1	3,8	—
5	1,0885	+0,76	0	154,8	386,5	1271	272	5	−0,5	17,6972	14,5825	3,1147	14,6	6,4	—
	19. Ortho-Phtalsäure.														
1	1,2272	+0,26	−0,24	191,0	358,7	1262	276	5	+0,7	17,3557	15,0686	2,2871	9,1	8,9	—
2	1,1400	+0,58	+0,04	144,9	303,2	1047	225	5	−0,45	16,5727	14,4425	2,1302	9,1	8,2	—
3	1,2875	+0,32	−0,32	220,4	396,8	1401	309	5	+0,9	17,8668	15,4614	2,4054	9,1	9,6	—
4	1,1455	+0,36	−0,08	221,0	378,9	1350	302	5	+0,1	17,6051	15,4710	2,1341	9,1	8,7	—
	20. Meta-Phtalsäure.														
1	1,0408	+0,44	−0,02	97,8	241,7	808	170	5	−0,2	15,7382	13,7965	1,9417	9,1	4,7	—
2	1,0348	+0,78	+0,32	65,6	211,1	686	139	5	−1,55	15,2926	13,3689	1,9237	9,1	4,9	—
3	1,0268	+0,82	+0,29	49,6	194,4	617	122	5	−1,5	15,0562	13,1505	1,9057	9,1	5,1	—
4	1,1264	+1,22	+0,54	126,8	287,2	971	208	5	−2,6	16,3078	14,2194	2,0884	9,1	4,6	—
	21. Para-Phtalsäure.														
1	1,0284	+0,46	0	174,3	317,8	1113	247	5	−0,3	16,7737	14.8539	1,9198	9,1	6,3	—
2	1,0279	0	−0,60	347,6	483,8	1787,6	417	5	+2,1	19,0971	17,1807	1,9164	9,1	4,6	—
3	0,9964	+0,14	−0,20	232,6	368,3	1323	301	5	+1,6	17,4805	15,6254	1,8551	9,1	7,0	—
	22. Phtalsäure-Anhydrid. (Wasserwerth für 1 bis 8 = 2225.)														
1	1,0884	+0,35	−0,10	251,8	444,5	1564	349	5	+0,2	18,4947	15,8965	2,5982	9,1	10,1	—

22. Phtalsäure-Anhydrid. (Wasserwerth für 1 bis 8 = 2225.)

1	1,0884	+0,35	−0,10	251,8	444,5	1564	349	5	+0,2	18,4947	15,8965	2,5982	9,1	10,1	—
2	0,9998	+0,33	−0,15	243,4	420,7	1484	333,4	5	+0,4	18,1825	15,7872	2,3953	9,1	9,5	—
3	0,9969	+0,12	−0,32	117,8	290,7	887	205	5	+1,0	16,4442	14,0616	2,3826	9,1	9,9	—
4	1,1378	+0,19	−0,28	87,0	285,0	921	187	5	+0,7	16,3624	13,6462	2,7162	9,1	9,9	—
5	1,0504	+0,49	0	152,0	339,0	1146	247	5	−0,3	17,0604	14,5512	2,5092	9,1	9,8	—
6	1,0672	+0,33	−0,20	202,2	391,5	1349	298	5	+0,5	17,7732	15,2238	2,5494	9,1	9,7	—
7	1,0211	0	−0,48	235,2	411,3	1048	325	4	+1,1	18,0886	15,6511	2,4375	9,1	9,3	—
8	1,0121	+0,23	−0,15	197,4	375,9	1312	288	5	+0,4	17,5750	15,1540	2,4210	9,1	8,4	—
						(Wasserwerth für 9 bis 17 = 2925.)									
9	1,0343	+0,29	0	130,3	270,0	924	201	5	−0,2	16,1241	14,2437	1,8804	9,1	9,6	—
10	1,0634	+0,30	0	134,6	277,8	908	207	5	−0,2	16,2312	14,3035	1,9277	9,1	9,6	—
11	1,0800	+0,31	−0,07	155,4	300,4	1042	229	5	+0,1	16,5462	14,5853	1,9609	9,1	10,4	—
12	1,0061	+0,27	−0,08	161,3	296,5	1040	230	5	+0,1	16,4959	14,6629	1,8330	9,1	9,1	—
13	1,1721	+0,38	+0,02	223,2	282,3	1350	304	5	−0,25	17,6457	15,5143	2,1314	9,1	10,8	—
14	1,0153	+0,42	+0,12	181,6	320,7	1130	252	5	−0,6	16,7994	14,9524	1,8470	9,1	9,2	—
15	1,1200	+0,27	−0,05	225,3	376,9	1340	302	5	+0,1	17,3635	15,5265	2,0370	9,1	9,8	—
16	1,1756	+0,3[illegible]	−0,06	166,1	324,2	1447	246	5	+0,1	16,8698	14,7324	2,1374	9,1	10,9	—
17	1,0853	+0,27	−0,09	191,4	336,4	1189	265	5	+0,2	16,0387	15,0640	1,9747	9,1	9,8	—
						23. Uvitinsäure.									
1	0,9729	+0,24	−0,17	140,5	288,2	994	215	5	+0,5	16,3938	14,3790	2,0148	9,1	8,2	—
2	0,9497	+0,34	−0,08	123,2	268,9	917	197	5	+0,1	16,1186	14,1515	1,9671	9,1	7,9	—
3	1,0180	+0,50	−0,14	132,9	289,3	988	213	5	+0,2	16,4034	14,2939	2,1095	9,1	11,9	—
						24. Trimesinsäure.									
1	0,9425	+0,48	+0,16	186,5	291,0	1050	240	5	−0,8	16,4061	15,0221	1,3840	9,1	5,4	—
2	1,0341	+0,14	−0,15	325,3	438,6	1630	382	5	+0,4	18,4095	16,8886	1,5209	9,1	6,3	—
3	0,9487	+0,18	−0,10	324,8	428,4	1606	377	5	+0,2	18,2800	16,8846	1,3954	9,1	6,3	—
						25. Pyromellithsäure.									
1	1,1438	+0,04	−0,20	202,1	398	1481	346	5	+0,7	17,8845	16,4320	1,4525	9,1	6,9	119,2
2	1,1804	+0,18	−0,18	261,2	371,7	1365	317	5	+0,5	17,5098	16,0185	1,4913	9,1	6,9	83,3
3	1,0499	+0,22	−0,02	219,6	316,1	1159	268	5	−0,1	16,7561	16,4466	1,3095	9,1	7,1	37,8
4	1,1226	+0,26	−0,06	186,2	288,9	1046	238	5	+0,1	16,3897	15,0061	1,3836	9,1	6,1	—

Ueber orientalische Emaille auf Ziegeln und deren Nachbildung;

von

John Boeck.

Die Glastechnik nimmt gerade in der Jetztzeit im Dienste der Architectur einen nicht zu verleugnenden Aufschwung. Da es im Geschmacke der Zeit liegt, durch äussere Ausschmückung und Verzierung besonders an Bauten den Eindruck derselben zu heben, so ist es nicht zu verwundern, dass man auf die Glasornamentik wieder zurückgreift; man bedenke nur, welche Pracht in früheren Zeiten entfaltet wurde, indem man öffentliche Gebäude, Moscheen und Grabdenkmäler mit Email, Glasmosaik u. s. w. verzierte.

Um so mehr ist es zu bedauern, dass das bis jetzt in unsern Gegenden zur Decoration für Wohnhäuser, Denkmäler und andere Bauten verwandte Email seinem ärgsten Feinde, dem Witterungswechsel, nicht gewachsen ist. Der Grund dafür ist wohl darin zu suchen, dass wir ein leichtflüssiges Email und wohl auch einen zu porösen Thon anwenden, welche in südlichen Gegenden, in denen man plötzliche Abwechselung von Wärme und Frost gar nicht kennt, wie z. B. in Venedig, wohl Jahrhunderten Trotz bieten können, nicht aber den bei uns plötzlich wechselnden Temperaturen. Auch in den südlichen Gegenden ist der Frost nicht vollständig ausgeschlossen, wenn er auch nicht oft auftritt; aber in dem Falle ist seine Wirkung doch nicht so schädigend wie bei uns. Tritt der Frost im Süden ein, so sind die Steine der Gebäude nicht durch voraufgegangene Niederschläge durchfeuchtet, was in den nördlichen Gegenden eigentlich stets der Fall ist. Darin liegt eben der Grund, dass bei uns das Email durch den Frost so leicht vom Thon abgesprengt wird. Andererseits wirken aber die Niederschläge auch direct auf das Email und zwar im besonderen Grade auf leichtflüssiges.

Professor Dr. Schwarz[1]) hat venetianische Mosaikgläser

[1]) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses, 64. Jahrg. 1885: Venetianische Mosaikgläser, ihre Analysen und Synthesen von Dr. H. Schwarz, Prof. an der Techn. Hochschule in Graz.

untersucht und aus deren Zusammensetzung geht hervor, dass dieselben, wie folgende Analysen zeigen, zum Theil sehr leichtflüssig sind:

Analysen von Prof. Dr. Schwarz.

	I.	II.	III.
SiO_2	42,53	51,74	48,80
Sb_2O_5	7,25	7,91	13,47
PbO	32,31	19,94	9,99
CuO	3,7	—	—
Fe_2O_3	0,89	0,70	0,70
MnO	0,22	0,42	—
CaO	2,72	4,42	11,85
MgO	0,52	0,91	1,45
Ka_2O	2,75	2,26	—
Na_2O	8,88	12,83	13,12

Email von ähnlicher Zusammensetzung verwendet man aber auch bei uns, und es soll z. B. an der Siegessäule zu Berlin, die auch Glasornamentik besitzt, schon ein Einfluss der Witterung bemerkbar sein.

Wie viel besser haben da die herrlichen Moscheen Persiens, wie die königliche Moschee zu Ispahan Mesdjid-I-Chah[1]), welche von Abbas dem Grossen zu Anfang des 17. Jahrhunderts erbaut ist und daher wohl auch Moschee des Chah Abbas genannt wird, oder die prächtige St. Marcuskirche zu Venedig[2]), die nach einmaliger Zerstörung von den Dogen Pietro Orseolo, Domenico Contarini, Domenico Selvo in 28 Jahren von 1043—1071 wieder aufgebaut wurde, oder schliesslich die an Pracht die ebengenannten Bauten weit übertreffende Alhambra zu Granada[3]) im Anfang des 13. Jahrhunderts unter Ibnu-l-ahmar[4]) ihren Zweck erfüllt; stehen dieselben doch noch heute, kaum merklich in der langen Zeit verändert, in unglaublicher Grossartigkeit da. Gerade die eben angeführten Gebäude

[1]) Monuments modernes de la Perse par Pascal Coste 1867.

[2]) Édifices et monuments remarquables de Venise; illustrés par L. Cicognare, A. Diedo et J. A. Selva I Vol. 1858.

[3]) Plans, elevations, sections and details of the Alhambra. From drawings taken on the spot in 1834 by the late M. Jules Goury and in 1834 and 37 by Owen Jones Arch. Vol. I. 1842.

[4]) Manche Geschichtsschreiber, wie der Spanier Marmol, geben Mohamed V., den Sohn des Ibnu-l-ahmar, als Erbauer an.

zeichnen sich neben vielen anderen hier nicht genannten durch prächtige Glasmalerei und Emaillirung aus.

Die chemisch-technische Sammlung der technischen Hochschule zu Braunschweig hat es der Güte der Herren Kriegsingenieur Keldscheffsky aus Samarkand als Geber und Ingenieur Knapp als Ueberbringer zu verdanken, dass dieselbe in den Besitz einer Sammlung emaillirter Ziegel von Moscheen aus der Umgegend von Samarkand gelangte.

Es sind dies Theile der Moscheen:

Moschee des Mursa-Uluk, von Mursa-Uluk im Anfang des 15. Jahrhunderts erbaut;

Moschee Telekar, erbaut von Telen Pascha Ende des 15. Jahrhunderts;

Moschee Schir-Dor, erbaut von Telen;

Moschee von Bibi Chana, erbaut von Timur (Tamerlan), halb zerfallen;

Moschee und Denkmal Schach-Zende, erbaut von Timur;

Moschee Guri-Mir, Grabmal des Amir Temir und Tamerlans.

Es wurde mir gestattet, von den Stücken der Sammlung, die dieses ohne Schädigung vertrugen, Email und Thon zur Analyse zu entnehmen.

In den nachfolgenden Zeilen gebe ich kurz die qualitative, ausführlicher aber die quantitative Analyse des Emails an.

Die qualitative Analyse des Emails führte ich in folgender Weise aus:

Eine Probe des fein gepulverten Emails wurde mit kohlensaurem Natron-Kali gemischt und vorsichtig im Platintiegel aufgeschlossen. Um etwaige Bleiausscheidungen, die den Platintiegel zerstören würden, zu verhüten, wurde das Erhitzen über der Spitze der stark mit Luft versetzten Flamme des Muenke-Brenners vorgenommen. Der Tiegelinhalt, mit Wasser und Salzsäure aufgenommen, wurde zur Abscheidung der Kieselsäure zur staubigen Trockne eingedampft, und der Trockenrückstand mit Salzsäure und Wasser aufgenommen. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, ergab einen Niederschlag, der nach dem Extrahiren mit Schwefelammonium als aus Blei und Kupfer bestehend sich erwies. In der Schwefelammoniumlösung war nur die

Gegenwart von Zinn nachweisbar; Arsen liess sich nur spurenweise erkennen. Aus dem Filtrate des Schwefelwasserstoffniederschlages wurden nach Entfernung des gelösten Schwefelwasserstoffs und Oxydation des Eisenoxyduls mittelst Salpetersäure, Eisen und Thonerde, die beide zugegen waren, als basische Acetate gefällt, im Filtrate durch Bromluft[1]) nur geringe Spuren von Mangan, aber die Abwesenheit von Zink, Kobalt und Nickel constatirt. Von den Erdalkalien waren im Wesentlichen nur Kalk, ausserdem geringe Mengen Magnesia zugegen.

Nach vorstehendem Befund führte ich die quantitative Analyse in folgender Weise aus:

$1^1/_2$ Grm. des vom anhaftenden Thon befreiten, fein gepulverten und geschlemmten Emails wurden mit der vierfachen Menge kohlensauren Natron-Kalis innig gemengt im Platintiegel bis zum ruhigen Fluss geschmolzen, und zwar unter Beobachtung der vorstehend angegebenen Vorsichtsmassregeln.

Nach dem Erkalten wurden Tiegel und Deckel in siedendes Wasser geworfen und Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzugegeben. Nachdem der Tiegelinhalt gelöst war, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft und, um die vorhandene Kieselsäure sicher zu entwässern, kurze Zeit im Trockenschranke auf 120° erhitzt. Nachdem der Rückstand mit wenigen Tropfen Salzsäure befeuchtet und mit heissem Wasser aufgenommen war, blieb die Kieselsäure allein zurück. Es war um so nothwendiger, dieselbe mit heissem Wasser gut auszuwaschen, da hier auch noch schwer lösliches Chlorblei in Lösung zu bringen war.

In das Filtrat von der Kieselsäure leitete ich zur Fällung von Blei, Kupfer und Zinn reichlich Schwefelwasserstoff. Der entstandene Niederschlag, abfiltrirt und gut ausgewaschen, wurde noch nass sorgfältig vom Filter gespült, mit einigen Cubikcentimentern Natronlauge versetzt, und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Durch die Natronlauge wurde unter diesen Umständen die Bildung von Schwefelnatrium veranlasst, welches das vorhandene Zinn als sulfozinnsaures Natron löste. Blei und Kupfer blieben als Sulfide ungelöst zurück und wurden

[1]) Luft, die durch Bromwasser geleitet und somit mit Bromdämpfen geschwängert war.

abfiltrirt und ausgewaschen. Die Lösung des sulfozinnsauren Natrons, schwach mit Salzsäure angesäuert, liess das gelöste Zinn als Zinnsulfid fallen. Der erhaltene Niederschlag wurde, um ein klares Filtrat zu sichern, mit einer Lösung von essigsaurem Ammon, das einen geringen Ueberschuss von Essigsäure enthielt, ausgewaschen, auf ein Uhrglas gebracht, das Filter in einem gewogenen Tiegel verbrannt, die Asche mit etwas Salpetersäure befeuchtet und bis zum Glühen erhitzt. Nachdem das Schwefelzinn jetzt ebenfalls in den Tiegel gebracht war, wurde derselbe abermals stark geglüht, dann etwas kohlensaures Ammon in den Tiegel gegeben und wiederum stark erhitzt. Dies wurde so lange wiederholt, bis Gewichtsconstanz eintrat. Er ergab sich schliesslich nach Abzug von Tiegel- und Filteraschengewicht das gesuchte Zinnoxyd.

Der obige, aus Schwefelblei und Schwefelkupfer bestehende, getrocknete Rückstand wurde vom Filter entfernt, dieses verbrannt und in concentrirter Salpetersäure gelöst. Die erhaltene Lösung, mit wenig Schwefelsäure versetzt und bis zur Entfernung der Salpetersäure auf dem Wasserbade eingeengt, hinterliess nach dem Verdünnen mit Wasser das Blei als Sulfat. Letzteres wurde abfiltrirt, mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und die Schwefelsäure zuletzt durch Alkohol verdrängt. Nach dem Trocknen des Niederschlages wurde dieser vom Filter entfernt, letzteres verbrannt und die Asche mit einigen Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure befeuchtet. Die Menge des nach dem Glühen und Wägen erhaltenen Bleisulfates, auf Bleioxyd umgerechnet, ergab den Gehalt des Emails an Bleioxyd.

Aus der vom Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit wurde, da andere Körper als Kupfer nicht zugegen waren, dieses mittelst Natronlauge als Oxyd gefällt, abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Glühen als solches gewogen. Da das Email das Kupfer nur als Oxyd enthält, so war die gefundene Gewichtsmenge, auf Procente berechnet, zugleich der Gehalt des Emails an Kupferoxyd.

Das Filtrat vom Schwefelkupfer, Schwefelblei und Schwefelzinn wurde eingedampft, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben, dann mit etwas Salpetersäure versetzt, um etwaiges Eisenoxydul in Oxyd überzuführen und schliesslich (Mangan

war nur in Spuren vorhanden) mit Chlorammonium und Ammoniak versetzt. Der Niederschlag von Eisenoxyd und Aluminiumoxyd wurde abfiltrirt, mit siedendem Wasser ausgewaschen und in den Tiegel gebracht, das Filter, nachdem es in der Platinspirale verbrannt war, dazugegeben und der Tiegel eine Zeit lang stark geglüht und gewogen. Es ergab sich nach Abzug von Tiegel- und Filteraschengewicht der Gehalt des Emails von Eisenoxyd und Thonerde.

Das Filtrat von Eisenoxyd und Thonerde enthielt nur noch den Kalk und die Magnesia. Zink, Kobalt, Nickel, Baryum und Strontium waren durch die qualitative Analyse nicht nachgewiesen.

Der Kalk wurde mit oxalsaurem Ammon in Ueberschuss gefällt, ein abermaliges Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak aber nicht vorgenommen, da bei den geringen Mengen Magnesia nicht zu befürchten stand, dass auch nur Spuren davon in den Kalkniederschlag gegangen waren. Der oxalsaure Kalk, abfiltrirt und über dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz heftig geglüht, ergab den Gehalt des Emails an Calciumoxyd.

Die Magnesia wurde aus dem Filtrate mit phosphorsaurem Natron als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt, abfiltrirt, durch Glühlen in pyrophosphorsaure Magnesia übergeführt, gewogen und auf Magnesiumoxyd umgerechnet.

Zur Bestimmung der Alkalien war es nöthig, eine bestimmte Menge, ich nahm ungefähr $1^1/_2$ Grm., des Emails mit Flusssäure aufzuschliessen.

Das fein gepulverte und geschlemmte Email wurde, nachdem es ein wenig angefeuchtet worden war, in einer Platinschale vorsichtig mit starker Flusssäure übergossen und auf dem Sandbade abgedampft. Um die sich bildenden Kieselfluor- und Fluorverbindungen zu zerstören, wurde concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt und nach einigem Digeriren der Ueberschuss durch schwaches Glühen abgeraucht. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und mit Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Zur Abscheidung des überschüssigen Baryts wurde in die siedend heisse Flüssigkeit längere Zeit Kohlensäure geleitet und abfiltrirt. Das Filtrat enthielt jetzt nur noch die Alkalien als Carbonate.

Die Flüssigkeit, mit Salzsäure neutralisirt, ergab nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade als Rückstand die Chloralkalien. Diese wurden, um einer Verflüchtigung vorzubeugen, vorsichtig und schwach geglüht und gewogen. Zur Bestimmung des Kalis wurde die concentrirte Lösung der Chloralkalien mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt und vorsichtig auf dem Wasserbade bei niedriger Temperatur eingeengt, sodann mit starkem Weingeist versetzt, und das Kaliumchlorid auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Das gefundene Kaliumplatinchlorid ergab, nachdem dasselbe auf Chlorkalium umgerechnet war, nach Abzug von der Gesammtmenge der Chloralkalien, die gesuchte Quantität Natrium als Chlornatrium. Beide Salze wurden in die betreffenden Oxyde umgerechnet.

Die Analyse des gebrannten Thones führte ich in ähnlicher Weise aus und kann ich die genaue Beschreibung wohl unterlassen. Da hier die durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Schwermetalle abwesend waren, so wurde die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit direct zur Fällung von Eisenoxyd und Thonerde mit Ammoniak versetzt u. s. w.

Es war ohne Schädigung der Sammlung nicht möglich, jeden einzelnen emaillirten Ziegel zu analysiren. Nur ein türkisblaues Email, das besonders stark aufgetragen war, konnte leicht in zur Analyse hinreichend grosser Menge und genügend rein, d. h. frei von anhaftendem Thon, abgelöst werden. Es ist ja zu erwarten, dass die verschiedenen Emails nicht grosse Schwankungen in der Zusammensetzung zeigen werden, eine Verschiedenheit wird wesentlich nur durch die färbenden Oxyde bedingt sein. Die Kenntniss der Zusammensetzung und Herstellung des türkisblauen Emails ist besonders deshalb von hervorragender Wichtigkeit, weil gerade die blaue Farbe bei allen hier in Frage kommenden Gebäuden am meisten Verwendung findet.

Pascal Coste sagt in seinem Werke: Monuments modernes de la Perse, 1867, über die Moscheen und öffentlichen Gebäude in Ispahan: „L'ornamentation exterieure se fait en général, avec des briques émaillées de formes et de couleurs variées représentant des fleurs, des rinceaux, des oiseaux, des

vases, des cartouches et des inscriptions. Dans ces dernières, c'est le bleu, qui prédomine sur les autres tons".

Nachfolgend gebe ich die durch oben angeführte Analyse gefundene Zusammensetzung des türkisblauen Emails von Moschee und Denkmal Schach Zende, erbaut von Timur, an:

SiO_2	53,53 %
CuO	3,51 „
PbO	17,90 „
CaO	3,00 „
MgO	0,33 „
SnO_2	6,86 „
K_2O	3,51 „
Na_2O	7,27 „
Fe_2O_3, Al_2O_3 . . .	3,11 „
	99,02 %

ausserdem Spuren von As und Mn.

Die Zusammensetzung des dazu gehörigen Thones ergab:

SiO_2	60,35 %
Fe_2O_3, Al_2O_3 . . .	18,10 „
CaO	14,52 „
MgO	3,72 „
CO_2	2,68 „
	99,37 %

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass gerade die Moschee Schach Zende, zu der das analysirte Email gehört, eine der ältesten Moscheen, die in der Sammlung vertreten sind, ist.

Nachdem ich nun die Zusammensetzung des Emails und des Thones ermittelt hatte, versuchte ich, das erstere durch Schmelzversuche im Laboratorium nachzuahmen.

Bei meinen Versuchen, ein Email von der Zusammensetzung des samarkander Emails, nnd zwar speciell des türkisblauen, herzustellen, war die reducirende Wirkung des Feuers sehr hinderlich. Sowohl beim Schmelzen, das in einem kleinen Windofen geschah, wie beim Aufbrennen auf dem Thon in der Muffel war es nicht zu vermeiden, dass reducirende Gase an das Email gelangten.

Den ersten Versuch führte ich in folgender Weise aus: Ich stellte nach Anleitung der Analyse mir ein Gemenge

von Sand, Kreide, Soda, Pottasche, Zinnoxyd, Kupferoxyd und Mennige in folgendem Verhältniss her:

Sand	53,53 Thln.		SiO_2	53,53 %
Kupferoxyd	3,51 „		CuO	3,51 „
Mennige	18,3 „		PbO	17,90 „
Kreide	5,4 „		CaO	3,00 „
Zinnoxyd	6,9 „		SnO_2	6,86 „
Pottasche	5,2 „		K_2O	3,51 „
Soda	12,5 „		Na_2O	7,27 „
Magnesia	— „		MgO	0,33 „
Eisenoxyd u. Thonerde	— „		Fe_2O_3, Al_2O_3	3,11 „
	105,34 Thln.			99,02 %
	Zusammensetzung des Gemenges.		Zusammensetzung des daraus geschmolzenen Glases.	

Ich nahm davon Abstand, Eisenoxyd und Thonerde, sowie Magnesia dem Gemenge hinzuzufügen, da diese nur in geringer Quantität vorhanden war, jene aber kaum eine grosse Farbenveränderung hervorrufen konnten.

Das im vorstehenden Verhältniss zusammengesetzte Gemenge, welches also ein Glas von der Zusammensetzuug des samarkander Email ergeben musste, wurde im hessischen Tiegel der höchsten Temperatur, die im tragbaren Windofen zu erzielen war, bis zum ruhigen Fluss ausgesetzt. Bei dieser Gelegenheit zeigte sich denn, dass das Glas wider Erwarten schwerflüssig war; es bedurfte einer ganz bedeutenden Temperatur, um zum Schmelzeu zu gelangen.

Das resultirende Glas war nach dem Erkalten keineswegs ein Email, sondern völlig durchsichtig, und es gelang in keiner Weise, durch nachheriges Anwärmen eine Ausscheidung von Zinnoxyd und dadurch bedingte Emailbildung zu erhalten.

Die mittelst Zinnoxyd hergestellten Emails wurden bekanntermassen von Alters her nicht durch Zusatz von reinem Zinnoxyd bereitet, sondern man benutzte dazu ein Gemenge von Bleioxyd und Zinnoxyd, welches durch Calciniren einer entsprechenden Legierung von Blei und Zinn bei hoher Temperatur erhalten wurde (sogenanntes Calcine).

Ich stellte das für meine Zwecke passende Präparat in folgender Weise her[1]):

[1]) Salvétat: Ueber Decoration von Thonwaaren und Emaillage.

Beide Metalle, also Blei und Zinn, wurden in einer Porzellanschale in der offenen Muschel geschmolzen. Die Oberfläche bedeckte sich zuerst mit einer Oxydhaut, welche nach und nach in ein gelbliches Pulver überging. Diese Calcination wurde erst unterbrochen, nachdem sich in der gelben Masse keine Funken mehr zeigten. Nachdem das Calcine gepulvert war, wurde es abermals geglüht, um das Zurückbleiben von Metalltheilen, die reducirend auf die färbenden Substanzen, wie z. B. Kupferoxyd, wirken können, zu verhindern. Zu dem von mir hergestellten Calcine verwandte ich Blei und Zinn in dem Verhältniss:

Blei	16,6	Thle. . . .	17,9	PbO
Zinn	5,44	„ . . .	6,86	SnO_2.

Es ist zweckmässig, auf die Oberfläche der Legierung während des Glühens einen Luftstrom mittelst eines Handblasebalgs zu leiten.

Ich brachte bei diesem Versuche eine dem Gehalte an Bleioxyd und Zinnoxyd entsprechende Menge Calcine in das Gemenge und liess letzteres im hessischen Tiegel gut durchschmelzen. Danach wurde der Tiegel aus dem Feuer genommen und ausgegossen. Das erkaltete Glas war dem Aussehen nach vollständig dem Produkt des ersten Versuches gleich.

Ich suchte nun die lösende Wirkung des Glases auf Zinnoxyd auf möglichst kurze Zeit zu beschränken, indem ich dieses erst zusetzte, als das zinnoxydfreie Glasgemenge völlig niedergeschmolzen war. Auch dieser Versuch ergab kei befriedigendes Resultat.

Es zeigte sich nämlich bei allen bis jetzt erwähnten Versuchen, dass das Zinnoxyd sich zum Theil im Glase löste, zum Theil sich aber am Boden des Tiegels absetzte; ferner ergab sich, dass das einmal gelöste Zinnoxyd sich in diesem schwerflüssigen Glase nicht wieder ausschied.

Auch der Versuch, das Glas ohne Zinnoxyd im Tiegel zu schmelzen, dann zu pulvern und mit dem Zinnoxyd zu mischen, um es dann auf den Thon aufzubrennen, verlief ohne den gewünschten Erfolg.

Erst in der nun zu beschreibenden Weise ergab sich ein

Uebersetzt und herausgegeben von k. k. östreich. Museum für Kunst u. Industrie 1871.

gutes Email. Ich brachte das ganze Gemenge, also auch das Zinnoxyd, in den Tiegel und liess diesen nur so lange im Ofen, bis Glasbildung eingetreten, aber die Masse nur eben gefrittet war. Es hatte infolge dessen das Zinnoxyd nicht Zeit, sich im Glase zu lösen. Der Tiegel wurde dann sofort aus dem Feuer genommen, und sein Inhalt im Wasser abgeschreckt. Die abgeschreckte Masse wurde nun gepulvert, mit Wasser etwas angefeuchtet und auf den Thon gebracht.

In richtiger Weise aufgebrannt, ergab sich jetzt ein dem samarkander Email täuschend ähnliches Produkt.

Bei dem Aufbrennen in der Muffel war eine Reduction des Blei- und Kupferoxydes durch die reducirenden Gase des Feuers nicht zu umgehen. Ich brachte daher das zu emaillirende Stückchen Thon in einen hessischen Tiegel und setzte diesen in den Windofen. Nur auf diese Weise gelang es mir, ein gut emaillirtes Stück Thon zu erhalten.

Nach den Ergebnissen meiner verschiedenen Versuche darf ich wohl annehmen, dass das samarkander Email in einer meinem letzten Versuche ähnlichen Weise hergestellt wurde.

Es folgt daraus, dass das Zinnoxyd nicht etwa als eine nach erfolgter Lösung wieder eingetretene, zarte Ausscheidung im erkalteten Glase hier aufzufassen ist, sondern als eine ungelöste Masse. Ein Stückchen samarkander Email liess dies unter dem Mikroskop auch deutlich erkennen.

Der zu den Ziegeln verwandte Thon, dessen Zusammensetzung schon oben erwähnt wurde, ist ein mergeliger, ziemlich fest gebrannter, aber sehr poröser Thon. Derselbe würde bei uns nicht für emaillirte Ziegel zu verwenden sein, da er der Feuchtigkeit zu viel Zutritt gestattet, und das Email daher bei Eintritt von Frost zu leicht abgesprengt würde.

Ueber die Technik an den verschiedenen Moscheen bei Samarkand ist zu bemerken:

Eine ähnliche, fast gleiche Technik zeigt sich, soweit sich überhaupt nach den Theilen der Sammlung urtheilen lässt, bei den Moscheen:

Moschee des Mursa Uluk,
Moschee Telekara,
Moschee von Bibi Chana,

ebenfalls unterscheiden sich, was die Technik anbelangt, nicht viel von einander die Moscheen:

Moschee Schir-Dor, und
Moschee Guri-Mir,

eine wiederum davon verschiedene Technik zeigt die

Moschee Schach Zende.

Bei den erstgenannten Moscheen ergab die Beobachtung, dass die Ziegel derselben mit einem weissen Grundemail durchweg versehen waren, auf welchem dann die farbigen Emails mit dem Pinsel aufgetragen waren. Es unterscheidet sich die Technik der Moscheen Mursa Uluk und Bibi Chana von derjenigen der Moschee Telekara dadurch, dass bei den ersteren verschlungene Malereien, Gewinde von Phantasieblumen u. s. w. vorhanden sind, während die Ziegel der letztgenannten Moschee fast nur geradlinige Verzierungen zeigen.

Ueber die verschiedenen Farben des Emails bei diesen drei Moscheen ist ausserdem zu bemerken, dass Blau sehr häufig auftritt, dann viel Braun, mit Mangan hergestellt, gelb und bei der Moschee des Mursa Uluk auch Gold. Die Goldornamente sind mittelst Blattgold durchweg ausgeführt. Letzteres ist mit Hülfe eines jetzt nicht mehr nachzuweisenden Bindemittels bei hoher Temperatur befestigt. Das Bindemittel (Borax?) hat aber den Witterungseinflüssen nicht widerstanden, denn die vergoldeten Flächen zeigen nur noch schwache Fragmente der Vergoldung. Ueberall dort, wo sich ursprünglich Goldplättchen befunden haben, ist die glänzende Oberfläche des Emails deutlich angegriffen und matt; ein Beweiss, dass ein Flussmittel bei hoher Temperatur darauf eingewirkt hat. Es ist daher sehr leicht, alle diejenigen Stellen, wo sich ehemals Goldverzierung befunden hat, wiederzufinden.

Moschee Schir Dor und Guri-Mir zeichnen sich durch wirkliche Mosaik vor den anderen Moscheen aus. Die einzelnen Thonsteinchen sind, wie mit Sicherheit zu erkennen ist, abgeschliffen, emailliert und in eine Lage Gyps eingesetzt. Dies sind auch die einzigen Moscheen, bei denen eine herrliche grüne Farbe vorkommt (Chrom).

Die Moschee Schah Zende endlich zeigt wiederum eine vollständig andere Technik. Theils sind aus Thon plastische Ornamente geformt, die dann emailliert sind, theils ist durch

Ritzen der Ziegel und nachherige Emaillierung eine Nachahmung von Mosaik versucht.

Erwähnenswerth mag wohl noch ein Versuch sein, den ich anstellte, um zu ermitteln, unter welchen Umständen sich mit der in der Analyse genannten Menge Kupferoxyd ein schön turkisfarbenes Email ergab. Es stellte sich heraus, dass ich ein solches nur erhielt, wenn ich Kali und Natron im Verhältniss, wie durch die Analyse gefunden, anwandte. Mit Natron allein erhielt ich stets eine zu grüne, mit Kali allein eine zu blaue Färbung.

Wer je im Laboratorium Kupferoxydgläser geschmolzen, wird die Erfahrung gemacht haben, dass ungemein leicht durch die Feuergase Reductionserscheinungen auftreten, und dass dann anstatt der gewünschten blauen oder grünen Farben opakrothe oder braunrothe Gläser resultiren. Es ist auffällig, dass zur damaligen Zeit diese rothen beziehungsweise braunrothen Emails nicht bekannt gewesen zu sein scheinen, denn sonst würde man sicherlich von diesen so überaus verwendbaren Farben den ausgiebigsten Gebrauch gemacht haben; aber unter allen vorhandenen Ziegeln ist nicht ein einziges rothes Kupferemail vorhanden. Sollte dasselbe wirklich nicht bekannt gewesen sein, so ist der Grund dafür sicherlich in der Art, wie die Emails geschmolzen wurden, zu suchen; durch stark oxydirende Feuer müssen Reductionseinflüsse ferngehalten sein.

Wenn nun auch die Schwerflüssigkeit des Emails die Dauerhaftigkeit desselben sehr erhöht, so würden wir in unserm Klima doch unter denselben Verhältnissen lange nicht so günstige Resultate erzielen. Durch den bei uns dem Regen sehr häufig folgenden Frost würden sehr bald die Emails von den Ziegeln abgesprengt werden. Der samarkander Thon zeigt ja von den bei uns vorkommenden Thonarten keine bedeutend abweichenden Eigenschaften. Die Analyse von Braunschweiger Thonen hat z. B. folgende Zusammensetzung ergeben:

	I.	II.	III.
SiO_2	68,98 %	63,50 %	63,13 %
$Fe_2O_3Al_2O_3$	10,05 „	11,18 „	9,93 „
CaO	10,44 „	10,98 „	13,90 „
MgO	1,26 „	1,77 „	Spuren
Glühverlust	9,12 „	12,33 „	13,00 %
	99,85 %	99,76 %	99,96 %

Ausserdem sind unsere Thonarten auch gewöhnlich von gleicher Porosität. Wir würden daher selbst, wenn wir noch schwerflüssigeres Email anwendeten, keine günstigen Resultate zu erwarten haben.

Es sind nur zwei Möglichkeiten vorhanden, bei uns wetterbeständige, emaillierte Ziegel herzustellen, und zwar müsste entweder der Thon sehr fest und dicht gebrannt sein oder die Poren müssten auf irgend eine andere Art, vielleicht durch Imprägniren beseitigt werden; nur dann würde der schädliche Einfluss der Atmosphärilien und des Frostes vermieden werden.

Ich will nicht verfehlen, meinem verehrten Lehrer Hrn. Prof. Dr. Max Müller, welcher mir im Verlauf meiner Arbeiten stets mit Rath und That zur Seite stand, auch hier meinen Dank auszusprechen.

Braunschweig, Juli 1889.

Ueber die Regelmässigkeiten bei der Anlagerung von Halogenverbindungen an ungesättigte Säuren;

von

Arthur Michael.

Vor einigen Jahren[1]) hat E. Erlenmeyer den Satz aufgestellt, dass wenn Halogenwasserstoff sich mit Säuren von der Constitution R—CH—CH—COOH verbindet, β-Halogenderivate erzeugt werden, aber in manchen Fällen, zum kleineren Theil, gleichzeitig α-Derivate entstehen. Es existirten jedoch einige Thatsachen, welche mit diesem Satz im Widerspruch standen, und dieselben sind wohl der Grund gewesen, dass man ihn nicht als allgemein gültig angenommen hat. Ich habe im letzten Jahr[2]) den Regelmässigkeiten, welche bei der Addition von irgend einen Reagenz zu einer ungesättigten, halogenfreien Verbindung obwalten, den bisher erkannten gegenüber eine viel umfassendere Verallgemeinerung gegeben, und

[1]) Ber. 1881, S. 1318.
[2]) Dies. Journ. [2] 37, 525.

zugleich diese Regelmässigkeiten mit einer rationellen Erklärung derselben verbunden. Hiernach geht, wenigstens vorwiegend, der negativste Theil der sich addirenden Verbindung an den ungesättigten Kohlenstoff, welcher nach dem „positiv-negativen Satz“ relativ am positivsten ist. Nach der früheren Besprechung der Additionsverhältnisse bei den Krotonsäuren[1]) existirt meines Wissens keine einzige Thatsache bei den ungesättigten Säuren der Fettreihe, welche mit diesem Satz in Widerspruch steht; und in Betreff der Anlagerung von Halogenwasserstoffen zu diesen Säuren, geht sogar das Halogen ausschliesslich an den relativ positivsten ungesättigten Kohlenstoff. Allerdings findet man in den meisten chemischen Büchern eine Anzahl von Thatsachen angeführt, die mit dieser Regel nicht übereinstimmen, aber es rührt dies nur daher, dass man die betreffenden Reactionen nicht unseren jetzigen Kenntnissen entsprechend abgeändert hat. So findet sich in dem bekannten Handbuch von Beilstein die richtige Constitution:

$$CH_2Br—CH(CH_3)COOH$$

für die durch Addition von Bromwasserstoff zu Methakrylsäure entstehende Bromisobuttersäure[2]), während für die auf analoge Weise sich bildende Jodisobuttersäure die ältere Fittig'sche Auffassung $(CH_3)_2-CJ-COOH$ angegeben wird.[3]) Die aus Angelika- und Tiglinsäuren durch Addition entstehende Brom- und Jodmethyläthylessigsäuren werden als α-Halogenderivate angegeben, obwohl Fittig[4]) schon für die Hydrojodangelikasäure darauf hingewiesen hat, dass ihr die Constitution $CH_3—CHJ—CH(CH_3)COOH$ zukommt, und das Verhalten des Bromderivates keinen Zweifel zulässt, dass auch sie eine β-Verbindung ist. In Betreff der aus Jodwasserstoff und Tiglinsäure entstehenden Hydrojodtiglinsäure könnte man vielleicht meinen, dass der Unterschied zwischen dieser Säure und der Hydrojodangelikasäure durch eine α-Stellung des Jods in der ersten Säure eine Erklärung finde, und man hier eine Ausnahme zu obiger Regel habe. Indessen weisen schon die Verhältnisse bei der Bildung dieser Säuren entschieden darauf hin, dass sie alloisomer sind, und daher auch die Hydro-

[1]) Michael u. Freer, dies. Journ. [2] **40**, 95.
[2]) 2. Aufl. S. 457. [3]) S. 462. [4]) Ann. Chem. **216**, 162.

jodtiglinsäure das Halogen in der β Stellung enthält[1]). Ausser diesen Verbindungen giebt es noch einige, durch Addition von Halogenwasserstoff zu $\alpha\beta$- ungesättigten einbasischen Fettsäuren entstehende Halogensäuren, welchen man bis jetzt keine Constitution zuertheilt hat, und man ist wohl berechtigt, dieselben nach obiger Regel zu classificiren.

Wie oben angeführt wurde, ist diese Regel allgemein für alle ungesättigten Fettsäuren gültig, und die Untersuchungen der $\beta\gamma$- und $\gamma\delta$- ungesättigten Fettsäuren haben Resultate gegeben, die mit den nach der „positiv-negativen" Regel vorauszusehenden in der That übereinstimmen, und dasselbe gilt auch von denjenigen Säuren, die sich von dem Acetylen ableiten. Die Anlagerung von Halogenwasserstoffen zu den einfach ungesättigten zweibasischen Säuren ist nur wenig untersucht worden, indessen sind die bekannten Beispiele in Uebereinstimmung mit obiger Regel. So giebt z. B. Chlor- und Bromwasserstoff mit Citra- und Mesaconsäure Verbindungen von der Constitution:

$$\begin{array}{l} CH_3-CCl-COOH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2-COOH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_3-CBr-COOH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2-COOH \end{array},$$

eine Gruppirung, deren Richtigkeit durch das Zerfallen der Salze dieser Säuren in Kohlensäure und Methacrylsäure bewiesen worden ist.

Ich beabsichtige, bei einer anderen Gelegenheit die Anwendung des „positiv-negativen Satzes" zur Revision des experimentalen Materials auszuführen, und beschränke mich hier nur auf einen speciellen Fall; die Anlagerung von unterchloriger Säure an ungesättigte Fettsäuren zu erörtern, um auf die Bedeutung jenes Satzes bei organischen Untersuchungen aufmerksam zu machen. Bei der Addition von HOCl zu Acrylsäure sollen gleichzeitig zwei isomere Chlorhydroxypropionsäuren entstehen. Die feste Säure, augenscheinlich die Hauptmasse des gebildeten Additionsprodukts hat, entsprechend dem obigen Satze, die Constitution:

$$CH_2Cl-CH(OH)-COOH,$$

während die daneben entstehende flüssige Säure durch Reduction in β-Hydroxypropionsäure übergehen soll, und demnach die Constitution $CH_2OH-CHCl-COOH$ besitzt. Obwohl die

[1]) Eine von diesen Säuren wird sich höchst wahrscheinlich durch Erhitzen in die andere überführen lassen.

Bildung einer $\alpha\beta$-Chlorhydroxypropionsäure[1]) in geringerer Menge leicht verständlich ist, so sprechen jedoch die anderen Bildungen der flüssigen Säure entschieden gegen eine solche Auffassung. Die Säure soll auch durch Kochen von $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure mit Wasser entstehen[2]), und sollte nach

[1]) Zur Unterscheidung der Hydroxychlorpropionsäuren hat man die Verbindung $CH_2OH-CHCl-COOH$ α-Chlorhydracrylsäure, die:

$$CH_2Cl-CHOH-COOH$$

β-Chlormilchsäure genannt. Diese Bezeichnungsweise lässt sich bei den Homologen nicht anwenden, da man besondere Namen für die verschiedenen Hydroxylderivate nicht hat. Es scheint mir, dass man überhaupt solche Derivate am besten benennen würde, wenn man die betreffenden Atome oder Gruppen in der Art, wie sie einander folgen, mit den griechischen Buchstaben bezeichnet. Hiernach ist die β-Chlormilchsäure entweder die $\alpha\beta$-Hydroxychlor- oder die $\beta\alpha$-Chlorhydroxypropionsäure zu nennen, während die α-Chlorhydracrylsäure als die $\alpha\beta$-Chlorhydroxy- oder als $\beta\alpha$-Hydroxychlorpropionsäure aufgefasst wird. Ich habe ferner die sogenannten Glycidsäuren nach ihrer chemischen Constitution benannt, obwohl man nach der üblichen Nomenclatur unter einer derartigen Bezeichnung Hydroxysäuren versteht. Es ist aber sicher, dass der alte, nicht wissenschaftliche Name Oxysäuren für Säuren, die gar keine Oxy-, sondern Hydroxysäuren sind, mit der Zeit verschwinden wird, und je eher dies geschieht, desto vortheilhafter wird dies für eine rationelle chemische Nomenclatur sein. Die Glycidsäuren werden in dieser Notiz $\alpha\beta$-Oxysäuren genannt, während unter α-Oxysäure eine sogenannte α-Keton- oder α-Ketosäure zu verstehen ist. Diese Bezeichnungsweise hat den grossen Vortheil, dass damit die chemische Constitution der betreffenden Verbindung genau zum Ausdruck kommt. Ich führe als Beispiel die Bezeichnung einiger Derivate der Buttersäure an. Die Verbindung $CH_3-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}-COOH$ ist die $\alpha\beta$-Oxybuttersäure, während die noch nicht dargestellte $CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}-COOH$ die $\beta\gamma$-Oxybuttersäure ist. Unter α-β-Dioxybuttersäure würde man $CH_3-CO-CO-COOH$ verstehen, wobei die Trennung der griechischen Buchstaben die Bedeutung hat, dass jedes Atom Sauerstoff allein mit einem Atom Kohlenstoff verbunden ist. Die noch nicht dargestellte Verbindung $CH_3-\overset{O}{\diagup\diagdown}C-C-COOH$ wäre demnach die $\alpha\beta$-Dioxybuttersäure, und man würde sie von der isomeren Säure unterscheiden, indem sie als eine Oxydsäure, und die andere als eine Carbonylsäure ausgesprochen würde.

[2]) Melikoff, Ber. 1879, 2227.

dieser Bildung die Constitution $CH_2Cl—CHOH—COOH$ besitzen, da nach dem „positiv-negativen Satz“ das α-Halogen der $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure reactionsfähiger ist, als das β-Halogen, und daher zuerst durch Hydroxyl ersetzt werden sollte. Ferner entsteht sie aus $\alpha\beta$-Dihydroxypropionsäure mittelst Salzsäure[1]) und nach dieser Reaction sollte sie auch $\alpha\beta$-Hydroxychlorpropionsäure sein, da das mit dem relativ positiven Kohlenstoff verbundene Hydroxyl zuerst durch Chlor ersetzt werden sollte. Nach diesen Bildungsweisen kommt also der flüssigen Säure die nämliche Constitution zu, wie der festen Säure, und ich zweifle nicht daran, dass hier ein Fall von Alloisomerie vorliegt, und demnach auch die flüssige Säure auch die Constitution $CH_2Cl—CHOH—COOH$ besitzt.[2]) Von den sonstigen Entstehungsweisen der Chlor- und Bromhydroxypropionsäure ist nur diejenige aus $\alpha\beta$-Oxypropionsäure (Glycidsäure) hervorzuheben. Bei der Anlagerung von Halogensäuren an diese Säure sollte nach dem „positiv-negativen Satz“ das Halogen in der β-Stellung treten, da der β-Kohlenstoff am relativ positivsten ist, und in der That entstehen bei dieser Reaction die $\alpha\beta$-Hydroxyhalogenpropionsäuren.[3])

Die Anlagerung von unterchloriger Säure an die Krotonsäuren[4]) erfolgt nach früheren Untersuchungen bei der festen Säure unter Bildung von $CH_3—CHOH—CHCl—COOH$, bei der Allokrotonsäure unter Bildung von $CH_2Cl—CHOH—CH_2—COOH$, und noch einer dritten Säure durch Addition von Salzsäure zu $\alpha\beta$-Oxybuttersäure, β-Methylglycidsäure, welcher die Constitution einer $\alpha\beta$-Hydroxychlorbuttersäure zukommt. Die Resultate, welche zum Theil dem „positiv-negativen Satz“ widersprechen, sind nach der neuesten Untersuchung[5]) dahin ab-

---

[1]) Werigo u. Melikoff, Ber. **1879**, 178.

[2]) Ich beabsichtige, die Reduction dieser Säure, sowie die anderen angegebenen Bildungsweisen der Säure von Neuem untersuchen zu lassen. Ausser der oben entwickelten Ansicht ist es auch möglich, dass sich eigentlich die feste Säure aus Glycerin- und $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäuren bildet, die aber wegen Verunreinigungen nicht fest geworden ist.

[3]) Melikoff, Ber. **1880**, 958.

[4]) Erlenmeyer u. Müller, das. **1882**, 49; Melikoff, Beilstein, 2. Aufl. S. 517.

[5]) Melikoff, Ann. Chem. **234**, 204.

zuändern, dass aus Salzsäure und $\alpha\beta$-Oxybuttersäure, sowie aus Allokrotonsäure und unterchloriger Säure die gleiche Verbindung entsteht, und die Verhältnisse sind nun im vollen Einklang mit jenem Satz. Bei der Addition von unterchloriger Säure zur Krotonsäure entsteht die Verbindung

$$CH_3—CHCl—CHOH—COOH,$$

die alloisomer ist mit der Säure, die auf gleiche Weise aus Allokrotonsäure gebildet wird.[1]) Diese Allo-$\alpha\beta$-Hydroxychlorbuttersäure entsteht auch, dem Satz entsprechend, durch Addition von Salzsäure zur $\alpha\beta$-Oxybuttersäure (β-Methylglycidsäure).[2]) Die letzte Bildung ist von Interesse, da Bromwasserstoff und $\alpha\beta$-Oxybuttersäure eine analoge Säure liefern, die daher die Constitution $CH_3—CHBr—CHOH—COOH$ hat, und da dieselbe Säure durch Kochen von $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure mit Wasser sich bildet.[3])

Die jetzige Auffassung der Verhältnisse bezüglich der Isobuttersäure ist vollkommen mit dem „positiv-negativen Satz“ in Uebereinstimmung. Unterchlorige Säure und Methacrylsäure

$$CH_3$$
$$|$$

geben die Verbindung $CH_2Cl—C(OH)—COOH$, eine Constitution, die mit Sicherheit durch Synthese von derselben $\alpha\beta$-Hydroxychlorisobuttersäure aus Chloraceton hervorgeht. Auch bei der Behandlung von $\alpha\beta$-Oxyisobuttersäure (α-Methylglycidsäure) entsteht dieselbe Säure, indem auch hier das Halogen mit relativ-positivstem Kohlenstoff sich verbindet. Aus $\alpha\beta$-Oxyisobuttersäure und Bromwasserstoff entsteht eine analoge Säure

$$CH_3$$
$$|$$

von der Constitution $CH_2Br—C(OH)—COOH$, und dieselbe Säure entsteht durch Kochen von $\alpha\beta$-Dibromisobuttersäure mit Wasser, indem jener Hypothese entsprechend auch hier das mit dem relativ-negativsten Kohlenstoff verbundene Brom zuerst durch Hydroxyl ersetzt wird.

---

[1]) Gerade wie aus Kroton- und Allokrotonsäure alloisomere $\alpha\beta$-Dibrombuttersäuren sich bilden, so entstehen auch bei der Addition von HOCl zu den Krotonsäuren alloisomere Verbindungen.

[2]) Nach Melikoff soll durch Wasserentziehung die bei 97° schmelzende α-Chlorkrotonsäure entstehen. Ich beabsichtige, diesen Versuch wiederholen zu lassen.

[3]) C. Kolbe, dies. Journ. [2] **25**, 389.

Auch die bekannten Versuche über die Addition von unterchloriger Säure an zweibasische ungesättigte Säuren sind in vollkommener Uebereinstimmung mit dem „positiv-negativen Satz"; es seien nur die Verhältnisse bei der Citrachlorhydroxybrenzweinsäure erörtert, da sie zum grössten Theil noch nicht aufgeklärt worden sind. Bei der Addition von HOCl zur Citrakonsäure geht das Chlor an den relativ positivsten Kohlenstoff, und die Säure: $\begin{matrix}CH_3\\|\\CCl—COOH\\|\\CHOH—COOH\end{matrix}$ entsteht; eine Constitution die durch die Reduction derselben zu α-Hydroxybrenzweinsäure bewiesen worden ist. Dieselbe Säure entsteht auch beim Kochen von $\alpha\beta$-Citradichlorbrenzweinsäure mit Wasser[1]) in Uebereinstimmung mit dem Satz, wonach das mit dem relativ negativsten Kohlenstoff verbundene Chlor zuerst gegen Hydroxyl ausgetauscht werden soll. Behandelt man die sogenannte Oxycitrakonsäure, die man $\alpha\beta$-Citraoxybrenzweinsäure nennen sollte, mit Salzsäure, so entsteht eine Chlorhydroxybrenzweinsäure, die nicht identisch mit der oben erwähnten Säure ist. Die Verschiedenheit der isomeren Säuren kann nicht durch die Annahme der Constitution $\begin{matrix}CH_3\\|\\COH—COOH\\|\\CHCl—COOH\end{matrix}$ für diese Säure erklärt werden, da die beiden Säuren durch Reduction in die nämliche α-Hydroxybrenzweinsäure übergehen.[2]) Es finden hier die nämlichen Verhältnisse statt, wie bei den entsprechenden Derivaten der Buttersäure. Bei diesen Versuchen entsteht aus der $\alpha\beta$-Hydroxychlorbuttersäure die $\alpha\beta$-Oxybuttersäure, welche nunmehr mit Salzsäure behandelt, nicht dieselbe $\alpha\beta$-Hydroxychlorbuttersäure lieferte, sondern das alloisomere Derivat. Man hat also in der sogenannten Hydrochloroxycitrakonsäure die Allo-$\alpha\beta$-Hydroxychlorbrenzweinsäure von der Constitution $\begin{matrix}CH_3\\|\\CCl—COOH\\|\\CH(OH)—COOH\end{matrix}$, und die Entstehung derselben aus $\alpha\beta$-Citraoxy-

[1]) Gottlieb, Ann. Chem. 160, 101.
[2]) Morawski, dies. Journ. [2] 11, 443.

brenzweinsäre (Oxycitrakonsäure) entspricht dem Satz, wonach das Halogen mit dem relativ positivsten Kohlenstoffe sich verbinden soll.[1])

In dieser Notiz ist der „positiv-negative Satz" auf die Reactionsverhältnisse einiger Gruppen von organischen Verbindungen angewandt, und die dabei obwaltenden Regelmässigkeiten sind besprochen worden. Es sei noch besonders hervorgehoben, dass dieselben nicht allein für die erwähnten Derivate der organischen Säuren anwendbar sind, sondern allgemein für die betreffende Körperclasse gelten:

I. Bei organischen Verbindungen der Fettreihe, die mehrere Hydroxyle enthalten, wird zum grössten Theil zuerst dasjenige Hydroxyl durch Halogene ersetzt, welches mit dem relativ positivsten Kohlenstoff verbunden ist oder, anders ausgesprochen, das Hydroxyl des am stärksten basisch wirkenden Carbinols.[2])

II. Bei organischen Verbindungen, die mehrere symmetrisch vertheilte Atome des nämlichen Halogens enthalten, wird dasjenige Halogen zuerst durch ein anderes Atom oder eine Gruppe ersetzt, welches mit dem relativ negativsten Kohlenstoff in Verbindung steht.

III. Bei der Anlagerung von Halogen- und Cyanwasserstoffen zu den Oxyden mehrwerthiger organischer Radicale gehen das Halogen und das Cyan an den am relativ positivsten Kohlenstoff.[3])

[1]) Das Halogen in der Allo-$\alpha\beta$-Hydroxychlorbrenzweinsäure ist bedeutend reactionsfähiger als das Chlor in der alloisomeren Verbindung. Es findet sich also dasselbe Verhältniss, welches man bei anderen alloisomeren Halogensäuren vorgefunden hat (vergl. Michael u. Pendleton dies. Journ. [2] 38, 5).

[2]) Bei der Einwirkung von Salzsäure hat Oser, Ann. Chem. Suppl. 1, 254, ein Propylenchlorhydrin erhalten, welchem man die Constitution $CH_3-CHOH-CH_2Cl$ zuertheilt hat. Dies widerspricht dem obigen Satze, aber dieses Chlorhydrin hat fast genau denselben Siedepunkt wie die isomere Verbindung: $CH_3-CHCl-CH_2OH$, und nur durch Oxydation des Oser'schen Körpers kann Auskunft über seine Constitution erhalten werden.

[3]) Nach Satz III ist es möglich, dass bei gewissen Reactionen, und besonders solchen, wo der Unterschied in der Positivität der betreffenden

IV. Wenn ein Reagens sich zu einer ungesättigten halogenfreien organischen Verbindung der Fettreihe addirt, so geht, wenigstens zum grössten Theil, der negativste Theil an denjenigen ungesättigten Kohlenstoff, welcher nach dem „positiv-negativen Satz" relativ am positivsten ist.

V. Bei der Addition von Halogenwasserstoffen zu ungesättigten Säuren der Fettreihe verbindet sich das Halogen ausschliesslich mit dem relativ positivsten ungesättigten Kohlenstoff.

In der aromatischen Reihe giebt es einige Thatsachen in Betreff der Anlagerung an ungesättigte Säuren, die scheinbar nicht in Uebereinstimmung mit dem „positiv-negativen Satz" sind. Ich verschiebe daher die Besprechung der Anwendung des Satzes auf diese Reihe, bis ich diese Frage von Neuem experimentell geprüft haben werde.

Tufts College, Mass. U. S. A.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XXXIV. Ueber einige Derivate der Nitronaphtalinsäure;

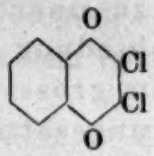
von

Fr. Kehrmann und **Oskar Weichardt.**

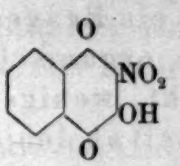
Im Anschluss an einige kürzlich mitgetheilte vorläufige Notizen[1]) über die Einwirkung von Natriumnitrit auf gewöhnliches Dichlor-α-naphtochinon I haben wir die Untersuchung des durch die a. a. O. mitgetheilte Beobachtung zu einem leicht zugänglichen Körper gewordenen Nitroxy-α-naphtochinons II weiter geführt und erlauben uns über die bisher erhaltenen Resultate zu berichten.

Kohlenstoffe nur gering ist, auch zum kleineren Theil eine entgegengesetzte Anlagerung stattfinden werde. Bis jetzt ist aber eine solche Reaction nicht bemerkt worden. Dasselbe betrifft auch Satz II.

[1]) Ber. 21, 1777.



I.



II.

Zur Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden nitronaphtalinsauren Natriums hat sich folgendes Verfahren bewährt. 1 Mol. Dichlornaphtochinon wurde in Portionen von je 100 Grm. mit 3 Mol. Natriumnitrit und der hinreichenden Menge Wasser unter zeitweiligem Zusatz einiger Cubikcentimeter Alkohol bis zum Eintritt völliger Lösung auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Bei richtig getroffener Concentration erstarrt die dunkelbraunrothe Flüssigkeit während des Erkaltens zu einem Krystallbrei des gewünschten Salzes. Letzteres wird nach dem Absaugen aus kochendem Wasser umkrystallisirt und bildet dann centimeterlange, lebhaft messingglänzende, flache Nadeln, welche ein Molekül Wasser enthalten.

Eine Wasserbestimmung bei 110° ergab:

	Berechnet für $1H_2O$:	Gefunden:
H_2O	6,95	7,56 %

Die Analyse des entwässerten Salzes ergab:

	Ber. f. $C_{10}H_4O_2NO_2ONa$:	Gefunden:
C	49,79	49,43 %
H	1,66	2,01 „
Na	9,54	9,40 „

Das Ammonsalz, aus dem Ba-Salz mit Ammonsulfat dargestellt, krystallisirt in ziemlich schwerlöslichen, wasserfreien, prachtvoll irisirenden, goldgelben Prismen.

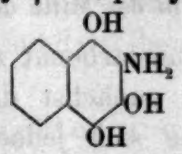
	Ber. f. $C_{10}H_4O_2NO_2ONH_4$:	Gefunden:
N	11,86	12,50 %

Die aus den Salzen mit verdünnter Salpetersäure freigemachte Säure stimmte in sämmtlichen Eigenschaften mit der von Diehl und Merz[1]) aus β-Oxy-α-naphtochinon dargestellten Verbindung überein.

---

[1]) Ber. 11, 1314.

Trioxy-β-naphtylamin.



Wird das oben beschriebene Na-Salz des Nitroxychinons in kleinen Portionen in eine stark salzsaure Lösung einer etwas grössern Menge $SnCl_2$, als die Theorie verlangt, eingetragen, so entsteht zunächst ein dicker blauschwarzer Krystallbrei, der noch nicht untersucht worden ist. Erwärmt man nun unter Zusatz von etwas Zink auf dem Wasserbade, so geht der blaue Körper in Lösung, und die nunmehr fast farblose Flüssigkeit enthält das HCl-Salz der Amidoverbindung. Wird die von dem überschüssigen Zink abfiltrirte Flüssigkeit unter Kühlen mit HCl-Glas gesättigt, so erstarrt dieselbe bisweilen sofort, bisweilen nach einigem Stehen zu einem Krystallbrei. Dieser wird abgesaugt, mit schwach rauchender Salzsäure abgewaschen, in möglichst wenig kochendem Wasser unter Zusatz von etwas $SnCl_2$ gelöst und das Filtrat mit dem doppelten Volum stärkster Salzsäure vermischt. Beim Stehen krystallisirt dann das Salz in grossen, monoklinen, langprismatischen Formen, die frisch dargestellt fast farblos, am Licht sehr bald einen Stich ins Graue erhalten und krystallwasserfrei sind.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. f. $C_{10}H_4(OH)_3NH_2HCl$:	Gefunden:
C	52,74	52,98 %
H	4,39	4,41 „
N	6,15	6,33 „
Cl	15,60	15,46 „

Hr. von Kraatz theilt mir über die Krystallform folgendes mit:

Krystallsystem: Monosymmetrisch:

$$a : b : c = 0{,}8754 : 1 : ?$$

$$\beta = 103^\circ\ 44'.$$

Beobachtete Formen $m = (110)\,\infty P$, $c = (001)\,0P$.

Lange, hellbraune, nach der c-Axe prismatisch gestreckte Krystalle. An den vorliegenden Krystallen fand sich keine genügende Fläche zur Berechnung der c-Axe.

Gemessen $m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 80^\circ\ 24'$

$m : c = (110) : (001) = 79^\circ\ 35'$.

Die Krystalle spalten sehr vollkommen nach c = (001). Auf der Basis tritt eine optische Axe in der Mitte des Gesichtsfeldes aus.

Auf Zusatz von Natriumcarbonat zur concentrirten Lösung des Salzes scheidet sich zunächst die Base als grauweisse Krystallmasse aus, welche sich jedoch in sehr kurzer Zeit unter Blaufärbung zu Amidooxynaphtochinon oxydirt und sich in Folge dessen nicht reinigen lässt. Auch die wässrige Lösung des salzsauren Salzes oxydirt sich sehr schnell unter Rothfärbung, indem Amidonaphtalinsäure in langen, braunvioletten Nadeln auskrystallisirt.

Tetraacetylamidotrioxynaphtalin.

$$C_{10}H_4(O\bar{A})_3(NH\bar{A}),$$

bildet sich beim Kochen des HCl-Salzes mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Zusatz von etwas metallischem Zinn. Fein gepulvertes HCl-Salz wurde unter Umschütteln portionenweise in schwach erwärmtes, Natriumacetat haltiges Essigsäureanhydrid eingetragen und nach Zusatz eines blanken Zinkstückchens gekocht, bis keine Farbenveränderung mehr eintrat. Die abgekühlte Flüssigkeit wird sodann mit dem gleichen Volum Wasser vermischt, aufgekocht, heiss filtrirt und das erkaltende Filtrat bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt.

Nach einiger Zeit scheidet sich dann das Acetylderivat in weissen undeutlichen Krystallen aus. Zur Reinigung wurden die Krystalle nochmals in wenig Eisessig gelöst, und durch Wasser zur Ausscheidung gebracht.

Bei 105° getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Ber. f. $C_{10}H_4(O\bar{A})_3(NH\bar{A})$:	Gefunden:
C	60,16	59,85 %
H	4,73	5,10 „
N	3,90	3,49 „

Der Körper schmilzt bei 145°, ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und in concentrirten Säuren. Durch Wasserzusatz fällt er namentlich aus Eisessiglösung leicht ölförmig aus, erstarrt jedoch bald krystallinisch. Bemerkenswerth ist seine Beständigkeit gegen Oxydationsmittel; er löst sich ohne Veränderung in rauchender

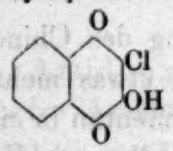
Salpetersäure, und wird selbst durch wochenlange Berührung mit einer Eisessiglösung von Chromsäure nicht merklich angegriffen, beim Kochen mit derselben jedoch allmählich zerstört.

Acetamidooxynaphtochinon $C_{10}H_4O_2(NHA)OH$.

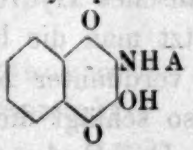
Bei längerer Behandlung des Tetraacetylderivates mit kalter concentrirter Kalilauge werden nur die in den Hydroxylen befindlichen Acetylgruppen abgespalten. Das zunächst entstehende farblose Acetamidotrioxynaphtalin oxydirt sich in der alkalischen Lösung durch den Luftsauerstoff sehr schnell zu Acetamidooxynaphtochinon, welches aus der blutrothen Lösung durch Zusatz einer Mineralsäure ausgefällt wird. Es scheidet sich als schweres, goldgelbes Krystallpulver aus, und krystallisirt aus Eisessig in gelben, gezackten Nadeln vom Schmelzp. 219° bis 220°.[1])

Die Substanz zeigt in allen ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit der Chlornaphtalinsäure, was in den Structurformeln zum Ausdruck kommt.

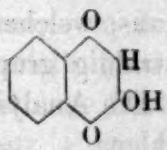
Chloroxynaphtochinon.



Acetamidooxynaphtochinon.



Die Acetamidogruppe ist dem Chlor rücksichtlich des Grades ihres chemischen Einflusses zu vergleichen, insofern beide Gruppen die Eigenschaften der Naphtalinsäure



durch ihren Eintritt ins Molekül derselben an Stelle von Wasserstoff nur wenig und in fast gleicher Weise verändern.

---

[1]) Bei 105° getrocknetes Chinon gab bei der Analyse folgende Zahlen.

	Ber. f. $C_{10}H_4O_2(OH)NHA$):	Gefunden:
C	62,33	62,09 %
H	3,89	4,30 „
N	6,66	6,97 „

Die Salze aller drei Substanzen besitzen nahezu dieselbe blutrothe Farbe, während die freien Oxychinone sehr ähnliche goldgelbe Färbung aufweisen.

Das Acetamidooxynaphtochinon wird auch durch Kochen der Amidonaphtalinsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. In ätzenden Alkalien löst es sich unter Blutrothfärbung zu Salzen, welche durch Alkohol in Gestalt rother Krystalle ausgefällt werden. Durch längeres Kochen mit concentrirter Kalilauge wird die Acetylgruppe abgespalten, die Lösung färbt sich dunkelblau, und beim Erkalten scheidet sich eine Krystallisation kupferglänzender, schwarzblauer Nadeln des Kalisalzes der Amidonaphtalinsäure aus.

Monoxim des Acetamidooxynaphtochinons (= Acetamidomononitrosonaphtoresorcin?).

Salzsaures Hydroxylamin verändert das Chinon beim Kochen in alkoholischer Lösung nicht. Sehr glatt reagirt dagegen alkalisches Hydroxylamin.

Versetzt man die blutrothe Lösung des Chinons in überschüssiger verdünnter Natronlauge mit etwas mehr als 1 Mol. NH_4OCl, so schlägt die Farbe fast momentan in ein grünliches Gelb um. Der Farbenwechsel ist derselbe, wie Verfasser und neuerdings auch St. v. Kostanecki[1]) gelegentlich der Darstellung des Oxims der Chlornaphtalinsäure in alkalischer Lösung beobachtet haben. Beim Ansäuern fällt ein voluminöser gelber Niederschlag aus, welcher aus Eisessig oder Xylol in hübschen, goldgelben, strahlig gruppirten, stark glänzenden Nädelchen auskrystallisirt. Die Analyse bei 100° getrockneter Substanz gab folgende Zahlen:

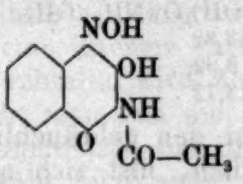
	Ber. f. $C_{10}H_4O.NOH.NH\bar{A}.OH$:	Gefunden:
C	58,77	58,40 %
H	3,67	3,90 „
N	11,43	11,44 „

Es liegt also ein Monoxim vor. Dasselbe zersetzt sich unter Schwärzung und Aufblähen bei 190°—200°, ist unlöslich

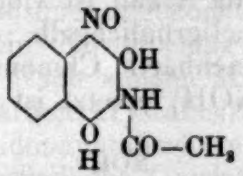
[1]) Ber. 22, 1342.

in Wasser, wenig in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in heissem Eisessig und Xylol.

Nimmt man, was aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich ist, an, dass das dem Hydroxyl benachbarte Chinonsauerstoffatom durch (NOH) ersetzt ist, so erhält das Oxim die Formel:



und kann demnach auch als Nitroso-acetamido-naphtoresorcin



aufgefasst werden, wenn man die Nitrosophenol-Formel der Chinonoxime benutzt. Dass die NOH-Gruppe an Stelle des neben Hydroxyl stehenden O-Atoms getreten ist, bedarf jedoch noch des positiven Beweises.

Amidooxynaphtochinonoxim (= Amidonitrosonaphtoresorcin?).

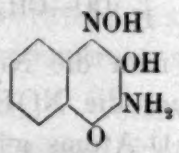
Im Anschluss an Vorstehendes hat der Eine von uns[1]) in weiterer Ausdehnung seiner Untersuchung der Oxime von P.-Chinonen die Oximirung der bereits von Diehl und Merz[2]) erhaltenen Amidonaphtalinsäure studirt. In saurer Lösung reagirt dieselbe ebenso wenig wie ihr vorstehend beschriebenes Acetylderivat, jedoch ebenfalls ganz glatt bei Gegenwart von Alkali. Die tief ultramarinblaue Farbe der alkalischen Chinonlösung schlägt nach Zusatz eines genügenden Ueberschusses von NH_4OCl in ein intensives Blutroth um. Da das entstandene Oxim in überschüssigen, verdünnten Mineralsäuren löslich ist, so muss zu seiner Ausfällung verdünnte Essigsäure angewendet werden, auf deren Zusatz der Körper in Gestalt eines voluminösen, grünlich-gelben, flockig-gelatinösen Niederschlages abgeschieden wird. Zur Reinigung löst man ihn in

[1]) Fr. Kehrmann. [2]) A. a. O.

verdünnter Salzsäure und sättigt unter Kühlen mit Salzsäuregas, wobei sich das Salz als hellgelber, aus kleinen Nädelchen bestehender Niederschlag ausscheidet. Aus dessen alkalischer Lösung fällt nun durch Essigsäure das reine Oxim als hellgrünlichgelber, flockiger Niederschlag, welcher nach dem Absaugen und Auswaschen bei 100° getrocknet analysirt wurde.

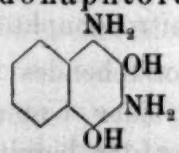
	Ber. f. $C_{10}H_4(NOH)(O)(NH_2)(OH)$:	Gefunden:
C	58,82	58,90 %
H	3,92	4,42 „
N	13,72	14,00 „

Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Eisessig auf Zusatz von etwas Salzsäure unter Salzbildung auf. Die Lösung in wenig Alkali ist violett, in überschüssigem blutroth, die saure ist hellgrünlichgelb. Nehmen wir an, dass der dem Hydroxyl benachbarte Chinonsauerstoff der Amidonaphtalinsäure durch (NOH) ersetzt ist, so erhält das Oxim folgende Formel:



und kann dann auch als Amidonitrosonaphtoresorcin bezeichnet werden.

Diamidonaphtoresorcin.



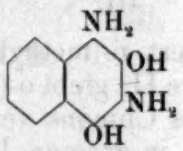
Das normale chlorwasserstoffsaure Salz dieser Base wird leicht erhalten, wenn das vorstehend beschriebene Oxim noch feucht in kalte, verdünnte, salzsaure Zinnchlorürlösung allmählich eingetragen wird, wobei es sich zu einer farblosen Flüssigkeit löst. Auf Zusatz eines gleichen Volumens rauchender Salzsäure zur nicht zu sehr verdünnten Lösung scheidet sich das Salz fast quantitativ in Gestalt schneeweisser, glänzender, langer Nadeln ab, welche sich bei einigem Stehen in der Flüssigkeit leicht in schwere, körnige Krystalle verwandeln. Um die Verbindung zinnfrei zu erhalten, löst man sie nochmals in wenig kaltem Wasser und fällt wieder mit rauchender Salzsäure.

Exsiccatortrockenes Salz gab folgende Zahlen:

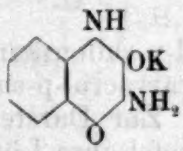
	Ber. f. $C_{10}H_4(OH)_2(NH_2)_2+2HCl$:	Gefunden:
C	45,62	45,86 %
H	4,56	4,65 „
N	10,64	10,50 „
Cl	27,00	26,51 „

An der Luft oxydirt sich die Verbindung in festem Zustande und noch schneller in Lösung unter Rothfärbung. Sie unterscheidet sich von dem sonst ähnlichen, früher beschriebenen HCl-Salz des Trioxy-β-Naphtylamins ausser durch die Zusammensetzung und durch geringere Löslichkeit in mässig concentrirter Salzsäure besonders charakteristisch durch folgendes Verhalten. Die alkalische Lösung oxydirt sich sehr rasch an der Luft, indem sie eine intensiv carmoisinrothe Färbung annimmt (Amidotrioxynaphtalin wird unter gleichen Umständen ultramarinblau). Kocht man nun die rothe Lösung kurze Zeit, so entwickelt sich Ammoniak und die Flüssigkeit wird blau. Auf Salzsäurezusatz fällt jetzt sofort ein dicker Niederschlag von Amidonaphtalinsäure aus. Wird dagegen die roth gewordene alkalische Lösung ungekocht mit Säure versetzt, so entsteht zunächst kein Niederschlag, indem die Farbe nur etwas dunkler wird. Nach einigen Minuten in der Kälte, fast momentan beim Erwärmen krystallisirt auch hier unter Ammoniak-Abspaltung Amidonaphtalinsäure aus. Das in der rothen alkalischen Lösung befindliche Oxydationsprodukt liess sich in Folge dessen nicht isoliren. Der beschriebene Vorgang erklärt sich einfach folgendermassen

Die alkalische Lösung des Diamidonaphtoresorcins I



I.



II.

oxydirt sich an der Luft unter Bildung des rothen Kalisalzes des Amidooxynaphtochinonimids II. Dieses spaltet nun beim Kochen mit Alkalien und noch leichter schon in der Kälte bei Gegenwart von Säuren die Imido-Gruppe als NH_3 ab unter Bildung der Amidonaphtalinsäure. Letztere bildet sich daher auch beim Durchleiten der Luft durch eine ungesäuerte Lösung des salzsauren Diamidonaphtoresorcins. Auf dem gleichen Vorgang beruht jedenfalls auch die von Kostanecki[1]) festgestellte Bildung der Amidonaphtalinsäure beim Durchleiten von Luft durch eine entzinnte salzsaure Reductionslösung des Dinitrosonaphtoresorcins $C_{10}H_4\overset{1}{N}OH.O\overset{2}{N}OH.O\overset{3}{.}\overset{4}{.}$. Dasselbe wird ganz normal zu dem Diamidoprodukt reducirt, welches erst nach der Luftoxydation unter Verlust eines Stickstoffatoms zu Amidonaphtalinsäure wird.

Freiburg i. Br., Juni 1889.

[1]) Ber. 22, 1342.

XXXV. Ueber Jodphenolsulfonsäuren und Jodchinone IV.

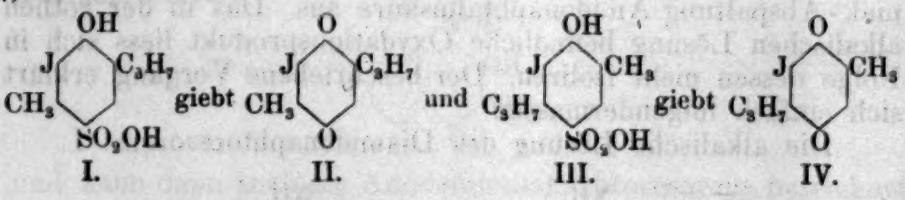
Vorläufige Notiz über das zweite Jodthymochinon;

von

Fr. Kehrmann.

Im Anschluss an meine bisherigen, in diesem Journal[1]) mitgetheilten Beobachtungen über die Bildung jodirter Chinone durch Oxydation jodirter Phenol-p-sulfonsäuren hat Hr. stud. Baum auf meine Veranlassung die Carvacrol-p-sulfonsäure jodirt, in der Absicht, durch Oxydation derselben zu dem zweiten möglichen Jodthymochinon zu gelangen.

In der That verläuft die Jodirung der Carvacrol-p-sulfonsäure und die Bildung des gewünschten Chinons durchaus in derselben Weise, wie dies Hr. Krause[1]) beim Thymol festgestellt hat.



I. II. III. IV.

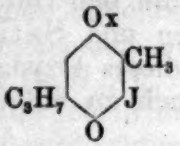
Jodthymol-p-sulfonsäure I liefert o-(methyl)-jodthymochinon II und Jodcarvacrol-p-sulfonsäure III giebt o-(propyl)-jodthymochinon IV. Zur Darstellung des Chinons versetzt man die verdünnte schwefelsaure Lösung des in grossen, leicht löslichen, atlasglänzenden Blättern krystallisirenden Kaliumsalzes der Jodcarvacrol-p-sulfonsäure portionenweise mit einem geringen Ueberschuss verdünnter schwefelsaurer Chromsäurelösung. Der nach kurzem Stehen ausgeschiedene Krystallbrei wird nach dem Absaugen und gutem Auswaschen aus möglichst wenig heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse des sofort ganz reinen Präparates ergab folgende Zahlen.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}JO_2$:	Gefunden:
C	41,37	41,72 %
H	3,79	4,05 „
J	43,79	44,23 „

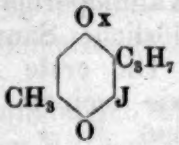
O-(propyl)-jodthymochinon, Formel IV, schmilzt scharf bei 65°—66° also 5°—6° höher wie das aus Thymol erhaltene Isomere, von dem es sich auch in seinen übrigen Eigenschaften erheblich unterscheidet. Es ist mit Wasserdämpfen leichter und auch bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig, und besitzt einen charakteristischen von dem des Isomeren ver-

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 392.

schiedenen Chinongeruch. Löst sich in Alkohol, Aether u. s. w. noch leichter als das Isomere. Aus Alkohol krystallisirt es in grossen, granatrothen, durchsichtigen, dünnen Tafeln. In sehr bemerkenswerther Weise unterscheidet es sich von dem Thymolderivat durch sein Verhalten gegen salzsaures Hydroxylamin. Während nämlich Thymochinon durch $^1/_4$stündiges Kochen mit der 3—4fachen Menge HCl-Hydroxylamin in alkoholischer Lösung quantitativ oximirt wird, ist dies bei dem vorstehend beschriebenen nicht der Fall. Es wird zwar auch in das Oxim verwandelt, jedoch bedarf dies bei übrigens gleichen Bedingungen einer viel längern Zeit. Selbst nach 12stündiger Einwirkung war erst ein kleiner Bruchtheil des Chinons in das Oxim umgewandelt. Dies Verhalten steht übrigens im besten Einklang mit der Structur der beiden Isomeren. Während nämlich im Thymolderivat Formel I dem mit x bezeichneten oximirbaren Chinonsauerstoff die kleine Methylgruppe benachbart ist, steht im Carvacrolderivat Formel II die viel grössere Propylgruppe an der entsprechenden Stelle. Letztere vermag die Reactionsfähigkeit des benachbarten Chinonsauerstoffs zwar nicht aufzuheben, erschwert sie jedoch weit mehr als Methyl.



I.



II.

Derartige Beziehungen verdienen um so mehr unser Interesse, als der Einfluss der Molekulargrösse mancher Atome und Gruppen auf die Substituirbarkeit benachbarter anderer Atome und Gruppen bereits in einigen Fällen beobachtet ist; ich erinnere unter andern an die auf Veranlassung von V. Meyer ausgeführte Untersuchung von A. Rossolymo „Zur Kenntniss der Substituirbarkeit der Methylenwasserstoffatome im Benzylcyanid“.[1])

[1]) Ber. 22, 1233.

Entgegnung auf eine Notiz von A. Saytzeff;

von

K. Hazura.

Im 7. Hefte (Bd. 39) dieses Journals erschien eine Notiz von A. Saytzeff, in welcher der Nachweis versucht wird, dass das Verhalten von mir und meinen Mitarbeitern gelegentlich unserer Untersuchungen über ungesättigte Fettsäuren etc. nicht correct sei.

Um die Angaben dieser Notiz richtig zu stellen und zu widerlegen, will ich in folgenden Zeilen den Entwicklungsgang skizziren, den unsere Untersuchungen genommen haben.

Prof. Bauer, (der schon vor 5 Jahren eine Untersuchung über trocknende Oele begonnen hatte), lud mich im October 1885 ein, mich an diesen Arbeiten zu betheiligen und mit ihm zunächst die Hanfölsäure zu studiren.

Die erste öffentliche Mittheilung über diese Arbeiten geschah am 9. Februar 1886 in einer Sitzung der chem.-phys. Gesellschaft in Wien, in welcher berichtet wurde, dass wir bei der Kalischmelze der Hanfölsäure neben Myristinsäure, Essigsäure und Ameisensäure auch geringe Mengen Azelaïnsäure erhielten, ferner dass wir durch vorsichtige Oxydation der Hanfölsäure mit Kaliumpermanganat eine bei 160° schmelzende, in Aether unlösliche Säure erhalten und Sativinsäure genannt haben. Die erste Analyse dieses Oxydationsproduktes machte ich, wie meinem Arbeitsbuch zu entnehmen ist, am 13. Januar 1886.

Es ist somit unrichtig, dass wir erst durch die Mittheilung A. Saytzeff's über Oxydation von Oel- und Elaïdinsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat zu unseren Oxydationsversuchen angeregt wurden, da diese Mittheilung erst in dem am 11. März 1886 geschlossenen Hefte des Journals für practische Chemie erschienen ist.

Wenn überhaupt Jemand den Anspruch erheben könnte, die Oxydation mit Kaliumpermanganat bei ungesättigten Fettsäuren, insbesondere bei Oelsäuren angeregt zu haben, so wäre es Max Gröger, dessen Mittheilung lange vor der Publikation Saytzeff's erschien[1]) und vom April 1885 datirt erscheint.

Am 13. Mai 1886 legten A. Bauer und ich die mit der Hanfölsäure gemachten Erfahrungen der königl. Academie der Wissenschaften in Wien vor, und erwähnten in dieser Abhandlung, dass Saytzeff bei der Oxydation der Oel- und Elaïdinsäure zu günstigen Resultaten gelangt sei. Es lag demnach für mich gar keine Veranlassung vor, die Studien über trocknende Oele, die ich in der Folge selbständig weiter führte, soweit sie die ungesättigten Fettsäuren derselben betrafen, zu

[1]) Ber. 18, 1268.

unterbrechen. Dass sich A. Reformatzky mit dem Studium der Leinölsäure, Diëff mit dem der Ricinusölsäure beschäftigte, davon hatte ich keine Kenntniss. Wenn Saytzeff gewollt hätte, dass seine Fachgenossen hiervon erfahren sollten, so hätte er in seiner Abhandlung über Oel- und Elaïdinsäure dies bemerken müssen.

Im Verlaufe des Jahres 1886 und der ersten Monate des Jahres 1887 hatte ich meine Untersuchungen so weit gefördert, dass ich am 17. März 1887 der königl. Academie der Wissenschaften in Wien zwei weitere Arbeiten über trocknende Oelsäure vorlegen konnte, deren wichtigste Resultate folgende waren:

1. Bei der Oxydation alkalischer Lösungen von Hanföl-, Mohnöl- und Nussölsäure mit Lösungen von Kaliumpermanganat entsteht eine Säure der Zusammensetzung $C_{18}H_{36}O_6$, welche ich, wie ausdrücklich angegeben ist, als Tetraoxystearinsäure auffasste.

2. Bei der Oxydation alkalischer Lösungen von Leinölsäure mit Lösungen von Kaliumpermanganat entsteht neben einer Tetroxystearinsäure noch eine einbasische, 7atomige Säure der Zusammensetzung $C_{18}H_{36}O_8$, welche ich Linusinsäure nannte.

Ich habe somit selbst die von A. Bauer und mir gemachten Angaben berichtigt, dass die bei der Oxydation der Hanfölsäure entstehende um 160° schmelzende Säure der Zusammensetzung $C_{32}H_{62}O_{11}$ sei.

Ferner habe ich in diesen Abhandlungen und in einer im November 1886 vorgelegten vorläufigen Mittheilung ausdrücklich angegeben, dass in den trocknenden Oelsäuren nicht der Kohlenstoffkern C_{16} sondern C_{18} vorhanden sein müsse.

Da die vorläufige Mittheilung von Diëff und Reformatzky, welche Saytzeff in seiner Notiz erwähnt am 12. April 1887 der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin zugekommen ist, meine Abhandlungen am 17. März vorgelegt wurden, so erscheint es mir unverständlich, wie man behaupten kann, dass Reformatzky mich berichtigt habe.

Im März und April 1887 habe ich aber aus meinen Untersuchungen ersehen, dass die trocknenden Oelsäuren keine einheitlich zusammengesetzten Körper sind und gefunden, dass die Sativinsäure, $C_{18}H_{36}O_6$, von einer ungesättigten Fettsäure der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$, die Linusinsäure von einer ungesättigten Säure der Zusammensetzung $C_{18}H_{30}O_2$ abstammt. Da ich weiter bei der Oxydation der Ricinusölsäure, welche ich Ende März 1887 vorgenommen habe, zu einer bei 139° schmelzenden Trioxystearinsäure gelangt bin, so konnte ich aus meinen Resultaten und jenen von Saytzeff erhaltenen eine Regel für das Verhalten alkalischer Lösungen ungesättigter Fettsäuren gegen Kaliumpermanganat ableiten.

Alle diese Erfahrungen legte ich in der IV. Abhandlung über trocknende Oelsäuren der königl. Academie der Wissenschaften in Wien am 12. Mai 1887 vor.

Während Saytzeff gezeigt hatte, dass die Oel- und Elaïdinsäure zwei Hydroxylgruppen addiren, habe ich bewiesen, dass Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ vier Hydroxylgruppen, die Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ sechs Hydroxylgruppen addiren kann.

Dass ich die von mir aufgestellte Regel durch weitere Oxydationsversuche zu erhärten suchte und zur Aufklärung der Zusammensetzung die trocknende Oelsäure benützte, war selbstverständlich, sowie, dass ich auch weiter meine Untersuchungen auf nicht trocknende Oele ausgedehnt habe und unter anderem zeigte, dass Saytzeff die bei der Oxydation der Mandelölsäure neben Dioxystearinsäure entstehende Tetraoxystearinsäure übersehen hat.

In seiner Notiz sagt Saytzeff weiter, dass ich in meinen Abhandlungen vorgebe, eine Gesetzmässigkeit neu entdeckt zu haben, welche aber nur eine uncorrecte Umschreibung der von Kekulé und ihm erbrachten Thatsachen ist. Darauf hin erlaube ich mir folgendes zu bemerken:

1. Habe ich nie bestritten, dass Saytzeff das Hinzutreten von zwei Hydroxylgruppen zu einem Molekül Oel- und Elaïdinsäure bei deren Oxydation mit Kaliumpermanganat entdeckt habe.

2. Ist es nicht selbstverständlich, dass eine Säure der Zusammensetzung $CnH_{2n-2}O_2$ vier Hydroxylgruppen, eine Säure der Zusammensetzung $CnH_{2n-4}O_2$ sechs Hydroxylgruppen unter denselben Umständen addirt, wenn das Verhalten der Oel- und Elaïdinsäure bekannt ist und 3. muss dies erst durch das Experiment bewiesen werden.

4. War ich derjenige, welcher zuerst gezeigt hat, dass die Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$, Tetraoxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_6$ und die Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$, Hexaoxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_8$ geben, wenn ihre alkalischen Lösungen mit Kaliumpermanganat oxydirt werden.

Die von mir aufgestellte Regel verdient demnach nicht die ihr von Saytzeff beigelegten Bezeichnungen, sondern ist aus den von ihm und mir festgestellten Thatsachen abgeleitet und von mir durch weitere Oxydationsversuche mit Erucasäure, Brassidinsäure, Ricinelaïdinsäure und Undecylensäure erhärtet.

Aus diesen Darlegungen erhellt, dass der von Saytzeff in seiner Notiz gemachte Ausspruch, dass ihm „ein Recht in fragwürdiger Weise streitig gemacht wurde“, gar nicht berechtigt und aus irrthümlichen Voraussetzungen abgeleitet ist.

Erfurt, Juni 1889.

Fig. 3.
⅛ nat. Gr.

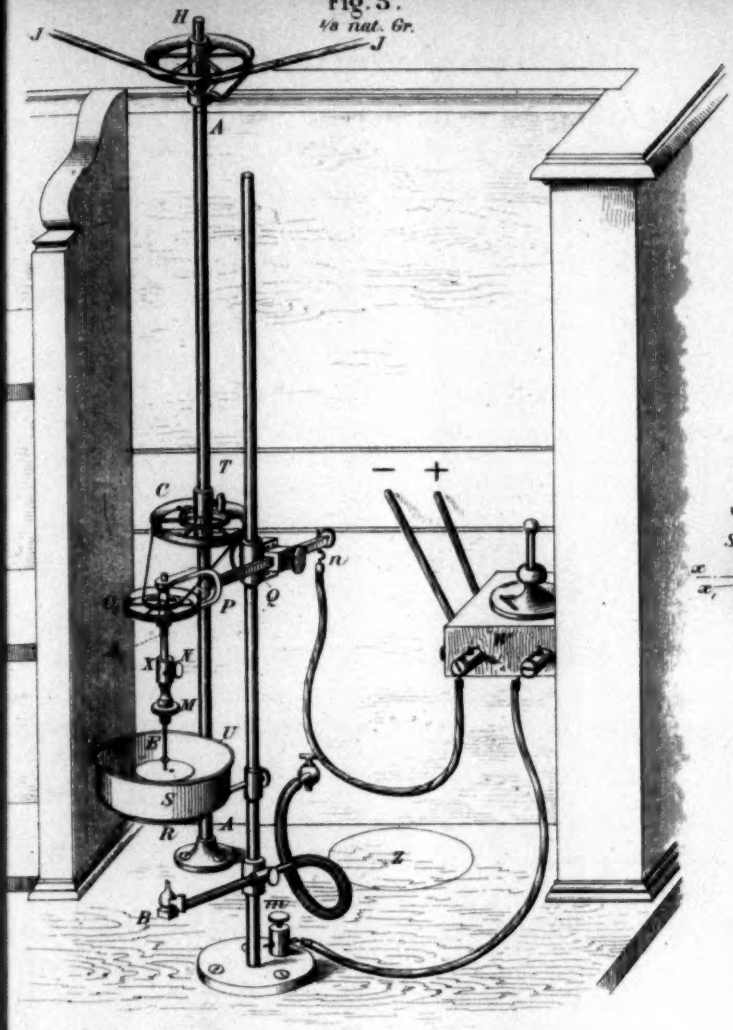


Fig. 1.
¼ nat. Gr.

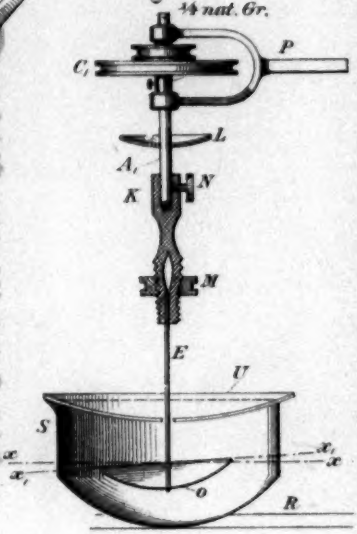
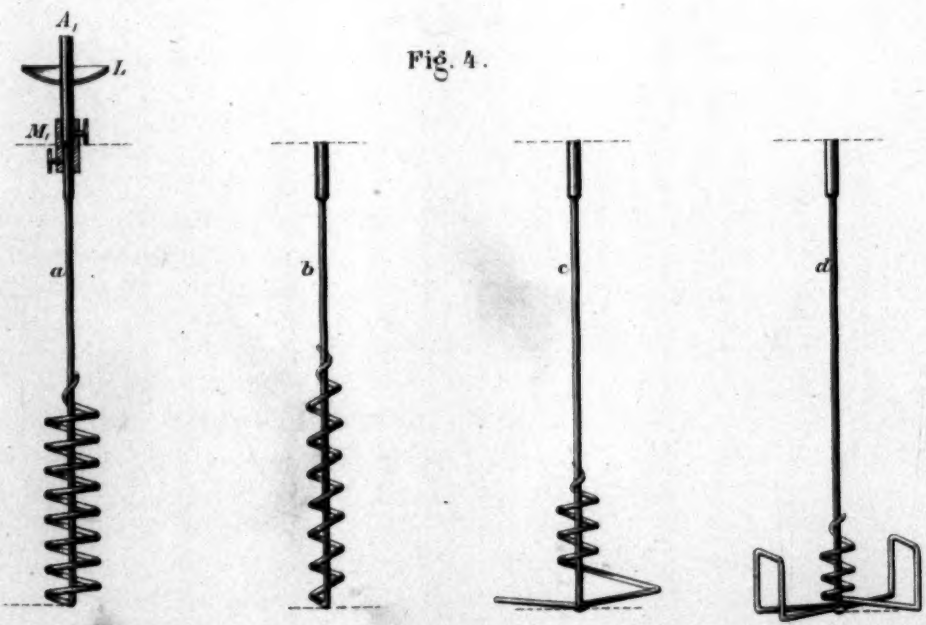


Fig. 2.
½ nat. Gr.

Fig. 4.



v. Klobukow.

Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig.

Fluorverbindungen des Vanadiums und seiner nächsten Analoga;

von

Emil Petersen.

II.

Vanadindioxyd und Fluorwasserstoffsäure.

Nach Guyard[1]) erhält man das Vanadindioxyd, wenn man das Pentoxyd mit krystallisirter Oxalsäure zusammenschmilzt und ohne Luftzutritt glüht. Meine Versuche nach dieser Methode gaben mir wohl einige Male ein Produkt, dessen Oxydationsstufe sich dem Dioxyd näherte; meistens aber — namentlich bei grösserem Ueberschuss von Oxalsäure — näherte sich seine Zusammensetzung der des Sesquioxyds. Ich habe daher die Methode von Berzelius: Glühen einer äquivalenten Mischung von Pentoxyd und Sesquioxyd ohne Luftzutritt, vorgezogen. Das Produkt entspricht genau der Oxydationsstufe des Dioxyds.

Um die Lösung des Dioxyds in Fluorwasserstoffsäure zu erhalten, kann man nach Guyard die Lösung des Pentoxyds in Fluorwasserstoffsäure mit Alkohol reduciren. Indessen haben meine Versuche dies gar nicht bestätigt. Die Lösung wird anfangs braun, setzt bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade einen rothbraunen Niederschlag ab und wird grün. Die reine blaue Farbe des Dioxyds konnte ich niemals erhalten.

Das auf die oben genannte Weise dargestellte Oxyd löst sich in Fluorwasserstoffsäure mit schöner blauer Farbe. Manchmal kann man sich — wenn ein kleiner Gehalt an Schwefelsäure nicht schadet — eine solche Lösung leichter verschaffen, indem man die Lösung einer gewogenen Menge des Pentoxyds in Fluorwasserstoffsäure mit Schwefeldioxyd reducirt, wobei der Verlust an Sauerstoff 8,94 % beträgt, und dann so viel Pentoxyd (in Fluorwasserstoffsäure gelöst) zugiebt, dass die Oxydationsstufe genau dem Dioxyd VO_2 entspricht.

[1]) Bull. soc. chim. [2] 25, 350.

Vanadinfluorid, dem Dioxyd entsprechend. (VOF_2, xH_2O.?)

Die Lösung des Dioxyds in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure wurde auf dem Wasserbade eingeengt, wodurch ein dicker, blauer Syrup zurückbleibt. Zu diesem wurde so viel Wasser gesetzt, dass er wieder dünnflüssig wurde, und die Lösung dann dem freiwilligen Verdampfen über concentrirter Schwefelsäure überlassen. Wenn sie wieder syrupdick geworden ist, so enthält sie einige blaue[1]), mikroskopische Krystalle. Sie haften sehr fest an den Wänden der Schaale und sind in Wasser leicht löslich, was die vollständige Trennung von der Mutterlauge sehr erschwert. Ich habe daher keine für die Analyse hinlängliche Quantität erhalten können. Indessen sind alle die Doppelsalze, welche ich mittelst einer neutralen oder schwach sauren Lösung des Dioxyds dargestellt habe, vom Oxydifluorid VOF_2 abzuleiten, so dass diese Formel wahrscheinlich dem freien Fluorid zukommt, welches vielleicht noch Krystallwasser enthält.

Unter dem Mikroskop zeigen sich die Krystalle als kleine Prismen, pyramidal abgekürzt und zu Rosetten vereinigt. — Die Lösung zeigt die bekannten Reactionen der Dioxydverbindungen.

Ammonium-Vanadinoxydifluorid

(a) $3NH_4F$, VOF_2.

Diese Verbindung fällt als ein blaues, krystallinisches Salz nieder, wenn man die Lösung des Dioxyds in Fluorwasserstoffsäure zu einer Fluorammoniumlösung, die sich im Ueberschuss befindet, setzt. Bei concentrirten Lösungen wird die Mutterlauge ganz farblos. Die Krystalle zeigen sich unter dem Mikroskop als Oktaëder, scheinbar regulär, aber polarisirend. In heissen, sauren Lösungen gefällt, werden sie etwas grösser und können unter dem Mikroskop gemessen werden. Ich fand als Mittel von 20 Messungen den Flächenwinkel 60° 3′, indem

---

[1]) Berzelius hat einen grünen Syrup mit grünen Krystallen erhalten. Es zeigte sich, dass, wenn die Oxydationsstufe der Lösung nur um ein wenig von VO_2 abwich, sie nicht mehr ganz rein blau wurde, sondern einen Stich ins Grüne erhielt.

die Messungen von 59° 12′ bis 60° 48′ variirten. So weit als möglich wurden alle drei Winkel in derselben Fläche gemessen. Die Krystalle sind dann nicht weit von der regulären Octaëderform entfernt und sind demnach mit den Verbindungen $3NH_4F$, R_2F_6 (R = Cr, Fe, V, Ti)[1]) sehr nahe isomorph. Ich erinnere daran, dass auch die Salze:

$3NH_4F$, ZrF_4,
$3NH_4F$, TiF_4 (?)
$3NH_4F$, $NbOF_3$
$3NH_4F$, $TaOF_3$

in Regulär-oktaëdern krystallisiren.

Das Salz ist in Wasser ziemlich, etwas schwieriger löslich in Weingeist; in Lösungen von Fluoralkalimetallen ist es sehr schwer löslich. Es kann aus Wasser von gewöhnlicher Temperatur umkrystallisirt werden. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade und auch durch Erhitzen des trockenen Salzes bis zu 100° geht ein wenig Ammoniak verloren. Auch erkennt man deutlich in dem durch Einengen auf dem Wasserbade ausgeschiedenen Salze prismatische Krystalle von der Verbindung (b) (s. unten). Bei grösserer Hitze giebt es Fluorammonium ab; beim Glühen entweichen saure Dämpfe, welche Vanadium enthalten.

1. 0,692 Grm. verbrauchten 31,6 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,000806 Grm. Sauerstoff) und nach der Reduction mit Schwefeldioxyd wieder 32,2 Ccm.

2. 0,676 Grm. verbrauchten 31,0 Ccm. Permanganat und nach der Reduction wieder 31,6 Ccm.

0,654 Grm. verlangten 88,4 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0,00184 Grm. NH_4).

0,359 Grm. gaben 48,4 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 17{,}0°$; $T_2 = 18{,}5°$; $B_1 = B_2 = 760{,}1$ Mm.; S = 5,9 Mm.).

		Rechnung:	Gefunden:	
			1.	2.
V	51,3	23,72	23,57	23,68 %
$3NH_4$	54,0	24,96	—	24,87 „
5F	95,0	43,92	—	44,10 „
O	16,0	7,40	—	—
	216,3	100,00	—	—
Abs. Sauerstoff		3,70	3,68	3,70

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 55.

(b) $2NH_4F$, VOF_2, H_2O.

Diese Verbindung kann man durch Vermischen berechneter Mengen des Salzes (a) und des Dioxyds (in Fluorwasserstoffsäure gelöst) und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure erhalten. Das auskrystallisirte Produkt zeigt sich unter dem Mikroskop als völlig homogen. Es besteht aus vierseitigen, schräg abgeschnittenen Prismen, die eine Länge von etwa 5 Mm. erreichen können. Die Farbe ist rein blau und auch die des Pulvers dunkler als die des Salzes (a). — Bei 97°—98° giebt das Salz alles Wasser ab, bei 100° auch ein wenig Ammoniak. Beim Glühen verhält es sich wie das vorhergehende.

1. 0,446 Grm. verbrauchten 22,7 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,000806 Grm. Sauerstoff) und nach der Reduction wieder 23,1 Ccm.

0,456 Grm. verlangten 44,8 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0,00186 Grm. NH_4).

2. 0,338 Grm. verbrauchten 17,2 Ccm. Permanganat und nach der Reduction wieder 17,4 Ccm.

0,334 Grm. verlangten 32,3 Ccm. Silbernitrat.

0,304 Grm. gaben 36,1 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 21{,}0°$; $T_2 = 20{,}5°$; $B_1 = 754{,}0$ Mm.; $B_2 = 754{,}6$ Mm.; $S = 6{,}0$ Mm.).

0,712 Grm. verloren bei 97°—98° 0,066 Grm. an Gewicht.

		Rechnung:	Gefunden:	
			1.	2.
V	51,3	26,00	26,24	26,08 %
O	16,0	8,11	—	—
$2NH_4$	36,0	18,25	18,27	17,99 „
4F	76,0	38,52	—	39,03 „
H_2O	18,0	9,12	—	9,27 „
	197,3	100,00	—	—
Abs. Sauerstoff		4,06	4,10	4,10 %

Diese Verbindung ist früher von Baker[1]) dargestellt worden. Derselbe hat auch andere Doppelfluoride, welche dem Pentoxyd entsprechen, dargestellt; aber die Zusammensetzung der letzten ist nicht genau ermittelt, indem Baker sich einer Methode zur Bestimmung des Fluorgehalts bedient hat, welche keine genauen Resultate zu liefern vermag, was ich später zeigen will. Für die oben beschriebene Verbindung giebt Baker dieselbe Formel wie ich, aber die gefundenen Fluormengen seiner Analysen weichen erheblich von der berechneten ab.

[1]) Journ. chem. soc. 33.

(c) $7NH_4F$, $4VOF_2$, $5H_2O$.

Bei einem Versuche, eine Verbindung mit 1 Mol. Fluorammonium zu erhalten, indem die in dem entsprechenden Verhältnisse gemischten Lösungen des Dioxyds und des Salzes (a) dem Verdunsten über Schwefelsäure überlassen wurden, krystallisirte ein Salz der obigen Zusammensetzung aus. Es haftete in der syrupsdicken Lösung fest auf dem Boden der Schale in Gestalt ziemlich grosser, dunkelblauer Krystalllamellen, die nach dem Entfernen der zähen Mutterlauge mit Wasser schnell zwischen Fliesspapier gepresst und getrocknet wurden. — Es verliert bei 100° alles Wasser, aber kein Ammoniak, was aus den unten mitgetheilten Bestimmungen erhellt.

0,489 Grm. verbrauchten 24,9 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,000802 Grm. Sauerstoff) und nach der Reduction wieder 25,8 Ccm.

0,360 Grm. verlangten 32,0 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0,00184 Grm. NH_4).

0,662 Grm. verloren bei 100° 0,078 Grm. Im Reste wurde zu einer Ammoniumbestimmung 58,4 Ccm. Silbernitrat verbraucht.

		Rechnung:	Gefunden:
4V	205,2	26,64	26,59 %
$7NH_4$	126,0	16,36	16,36 16,23 %
15F	285,0	37,00	—
4O	64,0	8,31	—
$5H_2O$	90,0	11,69	11,78 %
	770,2	100,00	—
Abs. Sauerstoff		4,15	4,08 „

Versucht man, das Salz durch Mischen der nach der Formel berechneten Mengen des Dioxyds und einer der vorhergehenden Verbindungen darzustellen, so erhält man eine heterogene Mischung der beiden Salze (b) und (c). Letzteres krystallisirt dann nur rein, wenn Ueberschuss des freien Fluorids vorhanden ist. — Beachtenswerth ist es, dass in diesen drei Ammoniumverbindungen das Verhältniss zwischen Vanadinatomen und Fluorammonium- plus Wassermolekülen gleich 1 : 3 ist, welches Verhältniss ich auch für sechs Verbindungen, dem Sesquioxyd entsprechend[1]), gefunden habe.

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 58.

Ammonium-Vanadintetrafluorid.

Aus dem Vorhergehenden erhellt, dass in neutralen oder schwach sauren Lösungen sich Verbindungen von VOF_2 bilden. Die Möglichkeit ist aber nicht ausgeschlossen, dass in einer stark sauren Lösung eine Verbindung vom Tetrafluorid bestehen könnte. Um dies zu prüfen, wurde das Ammonium-Vanadinoxydifluorid (a) in concentrirter Fluorwasserstoffsäure (ca. 35 %) gelöst. Setzt man diese Lösung zu einer Lösung von Fluorammonium, so entsteht kein Niederschlag, ausser durch grossen Ueberschuss von der Fluorammoniumlösung, wodurch sich wieder das Salz (a) ausscheidet. Wenn man aber die Lösung ohne Zusatz von Fluorammonium auf dem Wasserbade einengt, so bildet sich nach dem Erkalten ein spärlicher krystallinischer Niederschlag von ganz anderem Aussehen, indem er aus blaugrünen, mikroskopischen Prismen besteht. Verdünnt man die Mutterlauge, so scheidet sich wieder das Salz (a) aus.

Die blaugrünen Krystalle — die sich in Wasser mit rein blauer Farbe lösen — verändern sich, sobald sie nicht mehr mit der sauren Mutterlauge in Berührung sind. Sie nehmen eine unansehnliche, graugrüne Farbe an und bieten die Erscheinung der Verwitterung dar; beim Trocknen zerfallen sie vollständig zu einem grünlichgrauen Pulver und entwickeln dabei einen stechenden Geruch von Florwasserstoff.

Das trockene Salz verliert unbedeutend an Gewicht bei 100 °.

0,374 Grm. verbrauchten 20,5 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,000817 Grm. Sauerstoff) und nach der Reduction wieder 20,8 Ccm.

0,452 Grm. verlangten 49,6 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0,00186 Grm. NH_4).

0,377 Grm. gaben 51,6 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 18{,}0$ °; $T_2 = 20{,}0$ °; $B_1 = 741{,}5$ Mm.; $B_2 = 741{,}0$ Mm.; $S = 6{,}0$ Mm.).

		Rechnung nach $2NH_4F$, VOF_2:	Gefunden:
V	51,3	28,61	28,56 %
$2NH_4$	36,0	20,08	20,41 „
4F	76,0	42,39	43,25 „
O	16,0	8,92	—
	179,3	100,00	—
Absorb. Sauerstoff		4,46	4,48 %.

Wie man sieht, entspricht die Rechnung ziemlich nahe einem Salze von der Zusammensetzung $2NH_4F$, VOF_2. Indessen ist es sehr wahrscheinlich, dass das ursprüngliche, in der stark sauren Flüssigkeit gebildete Salz sich von VF_4 herleitet, aber durch Wechselwirkung mit dem Wasser sich zu einem Oxyfluoridsalz umsetzt.

Kalium-Vanadinoxydifluorid.

(a) $7KF$, $3VOF_2$.

Wenn die Lösung des Dioxyds in Fluorwasserstoffsäure zu einer Lösung von überschüssigem Fluorkalium gebracht wird, so scheidet sich, wie schon Berzelius angiebt, ein hellblaues, feinkrystallinisches Salz ab. Zur Reindarstellung wurde in fluorwasserstoffsaurer Lösung gefällt und mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure stark ausgewaschen. Das Salz ist in Wasser und namentlich in Lösungen von Alkalimetallfluoriden sehr schwer löslich; in verdünnten Säuren löst es sich leicht. Es verliert nichts an Gewicht bei 120°; bei grösserer Hitze wird es schwarz (von Sesquioxyd?) und entwickelt Fluorwasserstoff. Durch Glühen hinterlässt es einen grünen Rückstand, völlig löslich im Wasser.

0,738 Grm. verbrauchten 30,6 Ccm. Permanganat (1 Ccm = 0,000802 Grm. Sauerstoff) und nach der Reduction wieder 31,0 Ccm.

0,780 Grm. hinterliessen durch Abdampfen mit Salpetersäure und Glühen des Rückstandes 0,649 Grm. Kaliumvanadat, das wieder 0,644 Grm. K_2SO_4 und 0,294 Grm. V_2O_5 lieferte.

0,312 Grm. gaben 31,6 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 20{,}5°$; $T_2 = 18{,}5°$; $B_1 = B_2 = 763{,}5$ Mm.; $S = 6{,}0$ Mm.).

		Rechnung:	Gefunden:
3V	153,9	21,30	21,17 21,18 %
3O	48,0	6,64	—
13F	247,0	34,18	34,34 %
7K	273,7	37,88	37,06 „
	722,6	100,00	—
$\frac{1}{2}(3V_2O_5, 7K_2O)$		83,53	83,21 „
Abs. Sauerstoff		3,32	3,33 „

Durch Lösen des Salzes in Fluorwasserstoffsäure und Eindampfen scheidet sich nichts ab; dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne, so bildet der Rückstand eine zähe, halbflüssige, blaugrüne Salzmasse.

(b) $2KF, VOF_2$.

Dieses Salz bildet sich, wenn man Fluorkalium zu einem Ueberschuss der Lösung des freien Fluorids setzt. Es gleicht ganz dem vorhergehenden.

0,637 Grm. verbrauchten 28,2 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,000806 Grm. Sauerstoff) und nach der Reduction wieder 28,8 Ccm.

0,406 Grm. hinterliessen durch Abdampfen mit Salpetersäure und Glühen des Rückstandes 0,338 Grm. Kaliumvanadat, die wieder 0,317 Grm. K_2SO_4 und 0,163 Grm. V_2O_5 lieferten.

0,307 Grm. gaben 32,0 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 18{,}0°$; $T_2 = 20{,}0°$; $B_1 = 759{,}1$ Mm.; $B_2 = 760{,}0$ Mm.; $S = 6{,}1$ Mm.). Die Fluorbestimmung hat übrigens hier nicht sehr grosse Bedeutung, da die Menge ungefähr dieselbe wie im vorhergehenden Salze ist.

		Rechnung:	Gefunden:
V	51,3	23,16	22,90 22,56 %
2K	78,2	35,31	35,05 %
4F	76,0	34,31	34,25 „
O	16,0	7,22	—
	221,5	100,00	—
$\frac{1}{2}(V_2O_5, 2K_2O)$		83,75	83,25 „
Abs. Sauerstoff		3,61	3,57 „

Natrium-Vanadinoxydifluorid.
$8NaF, 3VOF_2, 2H_2O$.

Das Salz wurde wie das Kaliumsalz (a) dargestellt und gleicht ganz den Kaliumverbindungen. In neutralen und concentrirten Lösungen wird es vollständig gefällt. Es verliert bei 100° nichts an Gewicht; bei 170° verlor es nur 3,28 % (Rechnung für die Wassermenge 5,28 %).

0,780 Grm. verbrauchten 33,6 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,000813 Grm. Sauerstoff) und nach der Reduction wieder 34,2 Ccm.

0,432 Grm. gaben durch Einengen mit Salpetersäure und Glühen des Rückstandes 0,329 Grm. Natriumvanadat, die wieder 0,354 Grm. Na_2SO_4 und 0,173 Grm. V_2O_5 lieferten.

0,390 Grm. gaben 47,0 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 18{,}0°$; $T_2 = 21{,}0°$; $B_1 = 757{,}2$ Mm.; $B_2 = 758{,}4$ Mm.; $S = 5{,}8$ Mm.).

0,880 Grm. gaben bei directer Wasserbestimmung 0,048 Grm. Wasser.

		Rechnung:	Gefunden:
3V	153,9	22,37	22,41 22,50 %
8Na	184,0	26,75	26,55 %
14F	266,0	38,67	38,85 „
3O	48,0	6,98	—
$2H_2O$	36,0	5,23	5,45 „
	687,9	100,00	—
$\frac{1}{2}(3V_2O_5, 8Na_2O)$		75,87	76,16 „
Abs. Sauerstoff		3,49	3,50 „

An diese Untersuchungen schliessen sich einige Versuche mit Niobdioxyd, welche ich gemacht habe, um möglicherweise einige mit den vorhergehenden analoge Verbingungen von Niob darzustellen, was mir indessen nicht gelungen ist. Das Niobdioxyd löst sich weder in Fluorwasserstoffsäure auf, noch wird es durch Schmelzen mit Fluorwasserstoffkalium (in Wasserstoffatmosphäre) angegriffen. Die Versuche haben somit nur den indifferenten Charakter dieses Oxydes bestätigt.

Das Resultat der oben mitgetheilten Untersuchungen ist also, dass sich in neutralen oder schwach sauren Lösungen Verbindungen von VOF_2 bilden. Eine Verbindung von VF_4 scheint in concentrirter Fluorwasserstoffsäure bestehen zu können, wird aber mit Wasser oder an der Luft in eine Oxyfluoridverbindung umgewandelt.

Die erwähnten Verbindungen können nicht direct mit den bekannten Doppelfluoriden der tetravalenten Elemente verglichen werden; doch schliesst sich das Vanadium in dieser Oxydationsstufe gewiss näher an diese als an irgend welche andere. Die Dioxyde von Niob und Tantal scheinen ganz indifferent zu sein. Von den Metallen der Eisengruppe bildet nur Mangan ein Dioxyd, welches bekanntlich schwach saure Eigenschaften besitzt. Es bildet aber mit Fluorwasserstoffsäure Sesquiverbindungen und keine Verbindungen des tetravalenten Mangans.[1])

Kopenhagen, Juli 1889.

[1]) Christensen, dies. Journ. [2] **35**, 80.

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Neunzehnte Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth der Säuren der Oxalsäure-Reihe und der Fumar- und Maleïnsänre

von

F. Stohmann, Cl. Kleber und H. Langbein.

Zweck dieser bereits vor zwei Jahren begonnenen Arbeit war zunächst, zu erforschen, wie weit die zahlreichen Isomerien, welche bei den sogenannten Adipinsäuren $C_6H_{10}O_4$ auftreten, einen Einfluss auf deren Wärmewerth ausüben. Sodann musste uns erwünscht sein, unsere alten, durch Verbrennung mit Kaliumchlorat gewonnenen Zahlen zu controlliren, und endlich haben sich, bei von Louguinine[1]) ausgeführten Verbrennungen einer Anzahl hierher gehörender Säuren, eigenthümliche Verhältnisse unter den Homologen gezeigt, deren nähere Ergründung erwünscht erschien.

1. Oxalsäure $\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ oder $C_2H_2O_4$. 90.

Zur Darstellung der reinen Säure wurde die krystallisirte Säure bei einer Temperatur von 60°—70°, in dünnen Schichten auf Tellern ausgebreitet, der Verwitterung überlassen und die nicht geschmolzene Masse zunächst bei 100° völlig entwässert. Die wasserfreie Säure wurde dann in einem kupfernen Rohre, welches in einem Paraffinbade constant auf einer Temperatur von 157° erhalten wurde, unter beständigem Darüberleiten eines Luftstromes sublimirt. Bei Innehaltung der angegebenen Temperatur gelingt die Sublimation der Säure so leicht, dass grosse Mengen derselben ohne jeden Umstand darzustellen sind.

Die Verbrennung der Oxalsäure in der Bombe bietet ganz besondere Schwierigkeiten. Sie setzt der Entzündung dieselben

[1]) Compt. rend. 107, 597.

Hindernisse entgegen, wie die Mellithsäure, (s. Abh. XVIII.[1]), nur noch in erheblich höherem Grade. Während die Entflammung der Mellithsäure durch Zusatz geringer Mengen von Stearinsäure zu erreichen war, so war hierzu bei der Oxalsäure eine viel grössere Menge erforderlich. Als z. B. eine Pastille von 1,9819 Grm. Oxalsäure mit 0,1981 Grm. Stearinsäure zu entzünden versucht wurde, verbrannte nur die oberste Schicht bis zu einer ganz geringen Tiefe; dasselbe war der Fall bei Pastillen von 1,9608 Grm., resp. 2,6363 Grm. Oxalsäure, denen 0,4561 und 0,4958 Grm. Stearinsäure zugefügt war, obgleich die Wärmemenge, welche die leicht verbrennende Stearinsäure hätte liefern können, in den beiden letzten Fällen etwa $2^1/_2$ mal so hoch war als die Menge der Wärme, welche bei der Verbrennung der Oxalsäure zu erwarten gewesen sein würde. Wir erreichten unsern Zweck erst, als noch grössere Mengen von Stearinsäure angewandt wurden, wobei dann freilich die durch die Verbrennung der Oxalsäure producirte Wärmemenge immer nur einen Bruchtheil von der Wärmemenge ausmachte, welche von der Stearinsäure geliefert wurde. Um hierdurch etwa entstehende Fehler klar zu Tage treten zu lassen, haben wir bei den einzelnen Verbrennungen einerseits die Mengen der Oxalsäure und andererseits das Verhältniss der Oxalsäure zur Stearinsäure innerhalb möglichst weiter Grenzen wechselnd genommen. Die sich aus den nachfolgenden Zahlen ergebende, über alles Erwarten hinausgehende Uebereinstimmung der Resultate der unter den verschiedensten Bedingungen angestellten Beobachtungen ergiebt aber die Zulässigkeit des angewandten Verfahrens. Die aus den Resultaten abgeleitete Werthzahl der Oxalsäure könnte demnach nur dann fehlerhaft sein, wenn der Wärmewerth der von uns benutzten Stearinsäure nicht richtig bestimmt wäre. Da aber die von uns für die Oxalsäure ermittelte Zahl mit der von anderen Beobachtern gefundenen in vollem Einklange steht, so ist damit auch zugleich eine Bestätigung für die Richtigkeit des Werthes der Stearinsäure gegeben.

Zu dieser Schwierigkeit, welche die Verbrennung der Oxalsäure bietet, kam noch eine weitere hinzu. Unter drei

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 141.

von vier, sonst glücklich verlaufenen Verbrennungen fand sich auf dem Boden des Schälchens eine geringe Menge von unverbrannter Kohle, im Betrage von 0,0008 Grm., 0,0006 Grm. und 0,0025 Grm. Der Wärmewerth derselben ist den Correctionen beigefügt und zwar ist dafür die von Berthelot[1]) gefundene Zahl 8137,4 cal. für 1 Grm. amorphen Kohlenstoff angenommen.

Die Beobachtungen ergaben folgende Werthe:

		1	2	3	4
Substanz: Oxalsäure	Grm.	1,6961	2,6409	2,6225	4,4193
Stearins.	Grm.	0,6725	0,7176	0,7573	0,9225
v	pp.	+0,72	+0,66	+0,72	+0,76
v'	pp.	—0,22	—0,26	—0,26	—0,59
τ	pp.	299,3	294,7	289,1	292,0
τ'	pp.	520,3	545,4	550,4	631,2
$\sum_1^{n-1} \vartheta r$	pp.	1870	1946	1956	2212
n		5	5	5	5
$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2}$	pp.	411	421	421	463
$\Sigma \Delta t$	pp.	+0,45	+0,6	+0,6	+1,8
ϑ_n (corr.)	Grad	19,5434	19,8960	19,9653	21,1133
ϑ_1	Grad	16,5516	16,4877	16,4130	16,4538
$(\vartheta_n - \vartheta_1)$ 2500	cal.	7479,5	8520,8	8880,8	11648,8
Correct. f. Eisen	cal.	—9,1	—9,1	—9,1	—9,1
„ f. HNO_3	cal.	—9,0	—6,0	—6,1	—5,1
„ f. Stearins.[2])	cal.	—6304,1	—6726,9	—7099,0	—8647,6
„ f. Kohle	cal.	0	+6,5	+4,9	+20,3

Wärmewerth der Oxalsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	682,3	61,4	
2.	676,0	60,8	
3.	675,5	60,8	
4.	680,4	61,2	
Mittel	678,6	61,1	für constantes Volum
		60,2	für constanten Druck
	Bildungswärme	196,8	Cal.

[1]) Compt. rend. 108, 1144.

[2]) 1 Grm. Stearinsäure = 9374,1 cal. (vergl. Abh. XVIII).

Andere Forscher haben folgende Werthe für die Oxalsäure gefunden:

Berthelot[1]): Verbrennungswärme 60,2 Cal.

Thomsen[2]): Bildungswärme 202,5 Cal. Verbrennungswärme 59,8 Cal.[3])

Louguinine[4]): Verbrennungswärme 63,4 Cal., abgeleitet aus der Verbrennungswärme des Oxalsäure-Diäthyläthers. Merkwürdiger Weise nimmt Louguinine, ohne neue Bestimmungen gemacht zu haben, in einer späteren Arbeit[5]) nicht diese Zahl, sondern 60 Cal. als Verbrennungswärme der Oxalsäure an.

Jahn[6]): Verbrennungswärme 60,5 Cal.

Hiernach ist unsere frühere mit Kaliumchlorat ausgeführte Bestimmung des Wärmewerthes der Oxalsäure, welche 51,4 Cal. ergab, (Abh. I[7])) als zu niedrig zu betrachten.[8])

---

[1]) Ann. Chim. [5] **5**, 305.

[2]) Thermochem. Untersuchungen **2**, 294.

[3]) Berechnet nach den von Thomsen benutzten Zahlen C = 96960 cal., H_2 = 68360 cal.

[4]) Ann. Chim. [6] **8**, 140.

[5]) Compt. rend. **107**, 598.

[6]) Ann. Phys. [2] **37**, 408.

[7]) Dies. Journ. [2] **31**, 301.

[8]) Um nicht alten Streit von neuem wieder zu entfachen, enthalte ich mich, auf den Schlusssatz, welchen Hr. Jahn seiner Arbeit beigefügt hat, näher einzugehen und kann dieses um so eher, als weder von mir, noch meines Wissens von irgend einem Anderen, die Resultate der Thomsen'schen Versuchsdaten im Allgemeinen angefochten sind. Ich habe zuerst nur darauf hingewiesen, dass die mit dem Universalbrenner ausgeführten Bestimmungen wahrscheinlich zu hoch seien, und habe die Richtigkeit dieser, anfangs nur vermuthungsweise ausgesprochenen, Ansicht dann durch den directen Versuch bewiesen. Da die Bestimmung des Wärmewerthes der Oxalsäure aber nicht mit dem Universalbrenner gemacht ist, so beweiset die Uebereinstimmung der von Hrn. Jahn, wie die der jetzt von uns, gefundenen Zahl mit der von Thomsen ermittelten absolut gar nichts für die Richtigkeit der mit dem Universalbrenner gewonnenen Werthe. Wenn die Polemik mit Hrn. Thomsen einen, von mir im höchsten Grade beklagten, Grad von Heftigkeit angenommen hat, so wird ein Jeder, der die betreffenden Arbeiten gelesen hat, wissen, von welcher Seite dieser Ton angeschlagen worden ist. St.

2. Malonsäure $\begin{matrix}COOH\\ \dot{C}H_2\\ \dot{C}OOH\end{matrix}$ oder $C_3H_4O_4$. 104.

Käufliche Säure wurde durch freiwillige Verdunstung ihrer ätherischen Lösung umkrystallirt. Farblose Prismen vom Schmelzp. 132°.

Die Verbrennung der Malonsäure liess sich, ebenso wie die der meisten der folgenden Säuren durch Zugeben von geringer Mengen von Naphtalin leicht einleiten.

Wärmewerth der Malonsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	2001,9 . . .	208,2	
2.	1996,1 . . .	207,6	
3.	1999,8 . . .	208,0	
Mittel	1999,3 . . .	207,9	für constantes Volum
		207,3	für constanten Druck.
	Bildungswärme	212,7	

Unsere früheren, mit Kaliumchlorat ausgeführten Bestimmungen hatten 203,8 Cal. ergeben (Abh. I).

Louguinine[1]) hat die Verbrennungswärme der Malonsäure zuerst aus der ihres Aethyläthers abgeleitet und dafür 207,6 Cal. gefunden. Durch Verbrennung in der Bombe fand derselbe[2]) 208,7 Cal. Obgleich keine specielle Angabe darüber gemacht ist, so lässt sich doch aus der Beschreibung schliessen, dass diese Zahl sich auf constantes Volum beziehe. Auf constanten Druck reducirt, geht der Werth in 208,1 Cal. über.

3. Bernsteinsäure $\begin{matrix}COOH\\ \dot{C}H_2\\ \dot{C}H_2\\ \dot{C}OOH\end{matrix}$ oder $C_4H_6O_4$. 118.

Farblose Krystalle von reiner, käuflicher Bernsteinsäure wurden durch freiwillige Verdunstung ihrer ätherischen Lösung umkrystallisirt und bei 100° getrocknet. Schmelzp. 180°.

[1]) Ann. Chim. 8, 142.

[2]) Compt. rend. 107, 600.

Wärmewerth der Bernsteinsäure:

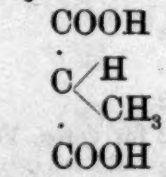
	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	3023,2 . . .	356,7	
2.	3027,4 . . .	357,2	
3.	3029,7 . . .	357,5	
Mittel	3026,3 . . .	357,1	für constantes Volum
		356,8	für constanten Druck.
	Bildungswärme	226,2	

Unsere früheren Bestimmungen hatten 356,2 Cal. ergeben (Abh. I).

Louguinine fand in seiner ersten Arbeit, abgeleitet aus dem Diäthyläther, 354,7 Cal., später, beim Verbrennen in der Bombe, 355,8 Cal. für constanten Druck.

Die Bernsteinsäure scheint schon bei wenig erhöhter Temperatur eine partielle Anhydridbildung zu erleiden. Dieselbe Säure, welche zu den vorigen Bestimmungen gedient hatte, ergab, nachdem sie anhaltend zwischen 125° bis 130° erwärmt war 359,3 Cal. Nach vorsichtigem Schmelzen stieg ihr Wärmewerth sogar auf 363,1 Cal.

4. Methylmalonsäure oder Isobernsteinsäure



oder $C_4H_6O_4$. 118.

Dargestellt nach dem Verfahren von Conrad[1]) und Züblin[2]) durch Einwirkung von Jodmethyl auf Natriummalonsäureäther und Zersetzung des entstandenen Produktes mit sehr concentrirter Natronlauge. Die durch Salzsäure abgeschiedene Säure wurde mit Aether ihrer wässrigen Lösung entzogen und, nach dem Verdunsten des Aethers, aus Chloroform, worin sie ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt. Sie bildet, aus Chloroform krystallisirt, concentrisch vereinte Nadeln, welche bei 130° schmelzen.

Auf ganz gleiche Weise wurden nach dem allgemeinen Verfahren von Conrad[3]) die unten zu besprechenden sonstigen Derivate der Malonsäure dargestellt.

---

[1]) Ber. 12, 749. [2]) Das. S. 1112. [3]) Ann. Chem. 204, 127.

Wärmewerth der Isobernsteinsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	3092,2 . . .	364,9	
2.	3100,5 . . .	365,9	
3.	3097,2 . . .	365,5	
4.	3101,2 . . .	365,9	
Mittel	3097,8 . . .	365,1	für constantes Volum
		364,8	für constanten Druck.
	Bildungswärme	218,2	

5. Glutarsäure $\begin{matrix}CH_2.COOH\\ CH_2\\ CH_2.COOH\end{matrix}$ oder $C_5H_8O_4$. 132.

Die Glutarsäure wurde erhalten durch Vermischen von Natriummalonsäureäther mit äquivalenten Mengen von β-Jodpropionsäureäther und Spaltung des entstandenen Produktes mit concentrirter Salzsäure. Die abgeschiedene Säure wurde der Destillation unterworfen und aus Wasser umkrystallisirt. Grosse, bei 97,5° schmelzende Prismen.

Wärmewerth der Glutarsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	3918,7 . . .	517,3	
2.	3916,6 . . .	517,0	
3.	3917,9 . . .	517,2	
Mittel	3917,7 . . .	517,2	für const. Volum u. Druck.
	Bildungswärme	228,8	

6. Dimethylmalonsäure $\begin{matrix}COOH\\ C\langle CH_3\\ CH_3\\ COOH\end{matrix}$ oder $C_5H_8O_4$. 132.

Darstellung nach Conrad's Verfahren (s. Methylmalonsäure). Farblose, bei 186° schmelzende Krystalle.

Wärmewerth der Dimethylmalonsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	3904,7 . . .	515,4	
2.	3902,6 . . .	515,2	
3.	3904,3 . . .	515,4	
Mittel	3903,9 . . .	515,3	für const. Volum u. Druck.
	Bildungswärme	230,7	

7. Aethylmalonsäure $CH(C_2H_5)(COOH)_2$ oder $C_5H_8O_4$. 132.

Auf analoge Weise dargestellt wie die Isobernsteinsäure, durch Einwirkung von Jodäthyl auf Natriummalonsäureäther. Aus Chloroform krystallisirt, bildet die Säure grosse farblose Nadeln vom Schmelzp. 112°.

Wärmewerth der Aethylmalonsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	3923,4	517,9
2.	3914,2	516,7
3.	3916,8	517,0
4.	3936,6	519,6
5.	3927,9	518,5
Mittel	3923,8	517,9 f. const. Volum u. const. Druck.
	Bildungswärme	228,1

8. Methylbernsteinsäure oder Brenzweinsäure

$CH(CH_3)(CH_2COOH)(COOH)$ oder $C_5H_8O_4$. 132.

Von Kahlbaum bezogenes Präparat, durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Schmelzp. 112°.

Wärmewerth der Brenzweinsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	3900,9	514,9
2.	3917,1	517,1
3.	3905,8	515,6
4.	3893,1	513,9
5.	3899,5	514,7
6.	3901,2	515,0
Mittel	3902,9	515,2 f. const. Volum u. const. Druck.
	Bildungswärme	230,8

Louguinine[1]) hat die Verbrennungswärme der Brenzweinsäure in der Bombe zu 511,7 Cal. bestimmt.

[1]) Compt. rend. 107, 600.

9. Normale Adipinsäure $\begin{cases} CH_2.CH_2.COOH \\ CH_2.CH_2.COOH \end{cases}$

oder $C_6H_{10}O_4$. 146.

Nach dem von Wislicenus[1]) angegebenen Verfahren dargestellt. β-Jodpropionsäure wurde mit fein vertheiltem Silber vorsichtig erhitzt, die Schmelze mit Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit mit wenig Salpetersäure verdampft. Das Eindampfen mit sehr verdünnter Salpetersäure wurde mehrere Mal wiederholt, um Jodsubstitutionsprodukte zu zerstören. Die mehrfach aus Wasser umkrystallisirte Säure bildete grosse Prismen, welche bei 150,6° schmelzen.

Wärmewerth der Adipinsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	4583,7	669,2	
2.	4579,5	668,6	
3.	4571,7	667,5	
4.	4583,3	669,2	
Mittel	4579,8	668,6	für constantes Volum
		668,9	für constanten Druck.
	Bildungswärme	240,1	

10. Methyl-Aethylmalonsäure $\begin{matrix} COOH \\ \cdot \\ C \begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases} \\ \cdot \\ COOH \end{matrix}$ oder $C_6H_{10}O_4$. 146.

Darstellung nach Conrad's Verfahren (s. Methylmalonsäure). Die Säure bildet, nach dem Verdampfen ihrer wässrigen Lösung, farblose, bei 119° schmelzende Krystalle.

Wärmewerth der Methyl-Aethylmalonsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	4604,8	672,3	
2.	4605,1	672,3	
3.	4600,5	671,7	
4.	4599,8	671,6	
Mittel	4602,6	672,0	für constantes Volum
		672,3	für constanten Druck.
	Bildungswärme	236,7	

[1]) Ann. Chem 149, 220.

11. Propylmalonsäure $CH(C_3H_7)(COOH)_2$ oder $C_6H_{10}O_4$. 146.

Nach Conrad's Verfahren (s. Methylmalonsäure) dargestellt, wurde die Säure aus Wasser krystallisirt. Schmelzp. 84°.

Wärmewerth der Propylmalonsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	4617,9	674,2	
2.	4622,0	674,8	
3.	4624,1	675,1	
Mittel	4621,3	674,7	für constantes Volum
		675,0	für constanten Druck.
	Bildungswärme	234,0	

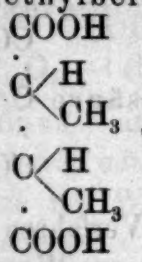
12. Isopropylmalonsäure $CH(CH(CH_3)_2)(COOH)_2$ oder $C_6H_{10}O_4$. 146.

Darstellung wie bei den übrigen substituirten Malonsäuren, nach dem Conrad'schen Verfahren. Farblose, bei 87° schmelzende Krystalle.

Wärmewerth der Isopropylmalonsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	4620,9	674,7	
2.	4623,3	675,0	
3.	4628,1	675,7	
4.	4618,2	674,3	
Mittel	4622,6	674,9	für constantes Volum
		675,2	für constanten Druck.
	Bildungswärme	233,8	

13. Symmetrische Dimethylbernsteinsäure oder Hydropyrocinchonsäure



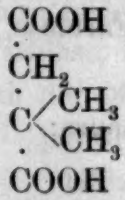
oder $C_6H_{10}O_4$. 146.

Dargestellt nach Bischoff und Rach[1]) durch Einwirkung von Natriummethylmalonsäureäther auf α-Brompropionsäureäther und Spaltung des Produktes mit concentrirter Salzsäure. In Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen, schmilzt bei 192°. Liefert beim Destilliren (Siedep. 232°) ein bei 83° schmelzendes Anhydrid. Beim Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Ligroin wurde das Anhydrid in Form schöner weisser Blättchen erhalten.

Wärmewerth der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	4606,3	672,5	
2.	4585,7	669,5	
3.	4594,9	670,9	
4.	4587,3	669,7	
Mittel	4593,6	607,7	für constantes Volum
		671,0	für constanten Druck.
	Bildungswärme	238,0	

14. Unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure



oder $C_6H_{10}O_4$. 146.

Dargestellt nach dem Verfahren von Leuckart[2]) durch Einwirkung von α-Bromisobuttersäureäther auf Natriummalonsäureäther und Kochen des entstandenen Isobutenyltricarbonsäureäthers mit concentrirter Salzsäure. Farblose, leicht in Wasser lösliche, bei 140° schmelzende Prismen.

[1]) Ann. Chem. 234, 54.

[2]) Ber. 18, 2350.

Wärmewerth der unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	4592,9	670,6	
2.	4598,9	671,4	
3.	4605,8	672,4	
4.	4597,4	671,2	
Mittel	4598,8	671,4	für constantes Volum
		671,7	für constanten Druck.
	Bildungswärme	237,3	

15. Aethylbernsteinsäure $\begin{array}{l} COOH \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ C \begin{cases} H \\ C_2H_5 \end{cases} \\ \cdot \\ COOH \end{array}$ oder $C_6H_{10}O_4$. 146.

Dargestellt nach dem Verfahren von Huggenberg.[1]) Aethylacetbernsteinsäureäther wurde durch alkoholisches Kali zersetzt. Die aus dem Kaliumsalz abgeschiedene Säure wurde in wenig Aether gelöst, wobei etwas mitgebildete Bernsteinsäure zurückblieb, und aus heissem Benzol umkrystallisirt. Farblose, feine Nadeln, bei 98° schmelzend.

Wärmewerth der Aethylbernsteinsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	4604,4	672,2	
2.	4601,4	671,8	
3.	4600,4	671,7	
Mittel	4602,1	671,9	für constantes Volum
		672,2	für constanten Druck.
	Bildungswärme	236,8	

16. α-Methylglutarsäure $\begin{array}{l} COOH \\ \cdot \\ C \begin{cases} H \\ CH_3 \end{cases} \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ COOH \end{array}$ oder $C_6H_{10}O_4$. 146.

Bei der Darstellung wurde genau das von Krekeler[2]) angegebene Verfahren innegehalten, und die gewonnene Säure

[1]) Ann. Chem. 192, 146.
[2]) Ber. 19, 3269.

mehrfach aus Wasser umkrystallisirt. Sie wurde in gut ausgebildeten, glasglänzenden, bei 75,8° schmelzenden Prismen erhalten.

Wärmewerth der α-Methylglutarsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	4593,5	670,7	
2.	4590,7	670,2	
3.	4592,4	670,5	
Mittel	4592,2	670,5	für constantes Volum
		670,8	für constanten Druck.
	Bildungswärme	238,2	

17. Normale Pimelinsäure $CH_2\begin{cases}CH_2.CH_2.COOH\\CH_2.CH_2.COOH\end{cases}$

oder $C_7H_{12}O_4$. 160.

Dargestellt nach dem Verfahren von Dale und Schorlemmer[1]) durch Oxydation von reinem Suberon. Letzteres wurde erhalten, indem das trockne Calciumsalz der Korksäure in einer weiten, am einen Ende geschlossenen Röhre der trocknen Destillation unterworfen, und das übergehende Gemisch von Hexan und Suberon, durch Schütteln mit einer Lösung von primärem Natriumsulfit, in die sich in Blättchen ausscheidende Sulfitverbindung des Suberons verwandelt wurde. Diese wurde mit Aether bis zum Farbloswerden gewaschen, dann mit Natriumcarbonat zersetzt, und das Suberon mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde das Suberon mit Salpetersäure oxydirt. Nach dem Verdampfen der letzteren krystallisirte die α-Pimelinsäure aus. Sie wurde abgepresst, zuerst aus Wasser, dann aus heissem Benzol umkrystallisirt und bildete dünne Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 104° lag. Der Schmelzpunkt liegt daher um 4° höher als der von Dale und Schorlemmer angegebene, er nähert sich aber sehr dem Schmelzpunkt 105,5° bis 106°, welcher von Gantter und Hell[2]) für die aus Ricinusöl erhaltene, als β-Pimelinsäure bezeichnete Säure angegeben wird. Unsere Säure theilte mit letzterer auch die als Kriterion der Reinheit angegebene Eigenschaft: Die geschmolzene und erstarrte Säure zersprang bei

[1]) Ann. Chem. 199, 144.
[2]) Ber. 17, 2212.

der leisesten Berührung zu Trümmern unter Umherschleudern der Fragmente. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass die bisher als α- und β-Pimelinsäuren unterschiedenen Säuren identisch sind.

Wärmewerth der Pimelinsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	5181,5	829,0	
2.	5180,7	828,9	
Mittel	5181,1	829,0	für constantes Volum
		829,6	für constanten Druck.
	Bildungswärme	242,4	

18. Korksäure oder Suberinsäure

$$\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2.COOH\\CH_2.CH_2.CH_2.COOH\end{matrix}$$ oder $C_8H_{14}O_4$. 174.

Von Schuchardt bezogenes Präparat, wurde durch Umkrystallisiren weiter gereinigt, Schmelzp. 141°.

Wärmewerth der Korksäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	5660,0	984,8	
2.	5656,4	984,2	
3.	5658,8	984,6	
4.	5662,5	985,3	
Mittel	5659,4	984,7	für constantes Volum
		985,6	für constanten Druck.
	Bildungswärme	249,4	

Louguinine[1]) fand für die Verbrennungswärme der Korksäure 992,4 Cal. für constantes Volum oder 993,3 Cal. für constanten Druck.

19. Azelaïnsäure oder Lepargylsäure

$$CH_2\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2.COOH\\CH_2.CH_2.CH_2.COOH\end{matrix}$$ oder $C_9H_{16}O_4$. 188.

Von Schuchardt bezogen, aus heissem Wasser umkrystallisirt. Farblose, bei 106° bis 106,5° schmelzende Blätter.

[1]) Compt. rend. 107, 600.

Wärmewerth der Azelaïnsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	6061,7 . . .	1139,6	
2.	6070,3 . . .	1141,2	
3.	6067,0 . . .	1140,6	
4.	6059,4 . . .	1139,2	
Mittel	6064,6 . . .	1140,1	für constantes Volum
		1141,3	für constanten Druck.
	Bildungswärme	256,7	

20. Sebacinsäure $\begin{cases} CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH \\ CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH \end{cases}$

oder $C_{10}H_{18}O_4$. 202.

Dargestellt nach dem Verfahren von Witt[1]) durch Erhitzen von Ricinusölseife. Die Säure wurde aus ziemlich concentrirter Salpetersäure, durch welche sie nicht zersetzt wird, umkrystallisirt. Sie bildet dünne, farblose, bei 133° schmelzende Blättchen.

Wärmewerth der Sebacinsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	6409,0	1294,6	
2.	6416,5	1296,1	
3.	6411,6	1295,1	
Mittel	6412,4	1295,3	für constantes Volum
		1296,8	für constanten Druck.
	Bildungswärme	264,2	

Louguinine fand 1295,6 Cal. für constantes Volum oder 1297,1 Cal. für constanten Druck.

21. Fumarsäure $\begin{matrix} HOOC.CH \\ \vdots \\ HC.COOH \end{matrix}$ oder $C_4H_4O_4$. 116.

Von Kahlbaum bezogenes, sehr reines Präparat von uns aus Wasser umkrystallisirt.

Wärmewerth der Fumarsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	2757,3 . . .	319,8	
2.	2771,0 . . .	321,4	
3.	2767,5 . . .	321,0	
4.	2764,7 . . .	320,7	
Mittel	2765,1 . . .	320,7	für constantes Volum
		320,1	für constanten Druck.
	Bildungswärme	193,9	

[1]) Ber. 7, 220.

Louguinine[1]) fand für Fumarsäure 318,2 Cal. für constantes Volum, woraus sich 317,6 Cal. für constanten Druck ergiebt.

22. Maleïnsäure $\begin{matrix} HC.COOH \\ \vdots \\ HC.COOH \end{matrix}$ oder $C_4H_4O_4$. 116.

Von Kahlbaum bezogen, aus ätherischer Lösung durch Darüberleiten von getrockneter Luft umkrystallisirt. Schmelzpunkt 130°.

Wärmewerth der Maleïnsäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	2817,5 . . .	326,8	
2.	2819,7 . . .	327,1	
3.	2817,9 . . .	326,9	
Mittel	2818,4 . . .	326,9	für constantes Volum
		326,3	für constanten Druck.
Bildungswärme		187,7	

Nach Louguinine's Bestimmung ist die Verbrennungswärme der Maleïnsäure bei constantem Volum 331,7 Cal. oder bei constantem Druck 331,1 Cal.

Uebersicht der in Vorstehendem ermittelten Werthe:

		Verbrennungsw. Cal.	Bildungswärme Cal.
Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	60,2	196,8
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	207,3	212,7
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	356,8	226,2
Methylmalonsäure	$C_4H_6O_4$	364,8	218,2
Glutarsäure	$C_5H_8O_4$	517,2	228,8
Dimethylmalonsäure	$C_5H_8O_4$	515,3	230,7
Aethylmalonsäure	$C_5H_8O_4$	517,9	228,1
Methylbernsteinsäure	$C_5H_8O_4$	515,2	230,8
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$	668,9	240,1
Methyl-Aethylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	672,3	236,7
Propylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	675,0	234,0
Isopropylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	675,2	233,8
Sym. Dimethylbernsteinsäure . . .	$C_6H_{10}O_4$	671,0	238,0

[1]) Compt. rend. **106**, 1289.

		Verbrennungsw. Cal.	Bildungswärme Cal.
Unsym. Dimethylbernsteinsäure . .	$C_6H_{10}O_4$	671,7	237,3
Aethylbernsteinsäure	$C_6H_{10}O_4$	672,2	236,8
Methylglutarsäure	$C_6H_{10}O_4$	670,8	238,2
Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$	829,6	242,4
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$	985,6	249,4
Azelaïnsäure	$C_9H_{16}O_4$	1141,3	256,7
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$	1296,8	264,2
Fumarsäure	$C_4H_4O_4$	320,1	193,9
Maleïnsäure	$C_4H_4O_4$	326,3	187,7

1. Isomerie.

Es ist bisher bei thermochemischen Untersuchungen noch keine so grosse Zahl von vergleichbaren Beobachtungen gebracht, wie die vorstehende Uebersicht sie bietet. Haben wir bisher meistens die structurisomeren Verbindungen in ihrem Wärmewerthe als nahezu gleich gefunden, so ist dieses hier nicht in gleichem Masse der Fall, und es lassen sich deutlich zwei Gruppen unterscheiden, deren Glieder entweder der Malonsäure- oder der Bernsteinsäure-Reihe angehören, und von denen die der Malonsäure-Reihe einen höheren Wärmewerth besitzen, als die ihnen isomeren der Bernsteinsäure-Reihe.

Bei den Säuren $C_4H_6O_4$ haben wir:

Methylmalonsäure	364,8 Cal.
Bernsteinsäure	356,8 „

Bei den Säuren $C_5H_8O_4$ tritt der Unterschied weniger scharf hervor, insofern als der Wärmewerth der Dimethylmalonsäure und der Methylbernsteinsäure gleich ist; andererseits macht sich die Verschiedenheit bei den folgenden beiden Säuren in gleichem Sinne wieder geltend:

Aethylmalonsäure	517,9 Cal.
Methylbernsteinsäure	515,2 „

In der dritten Säurereihe $C_6H_{10}O_4$ sind wieder zwei der zur Malonsäure- und zur Bernsteinsäure-Reihe gehörende Glieder

sich gleich, die Methyl-Aethylmalonsäure und die Aethylbernsteinsäure, dagegen entsprechen aber jedesmal zwei Säuren dem Verhalten der Malonsäure und Bernsteinsäure, nämlich:

Propylmalonsäure	675,0 Cal.
Isopropylmalonsäure	675,2 „
Sym. Dimethylbernsteinsäure . .	671,0 Cal.
Unsym. Dimethylbernsteinsäure .	671,7 „

Dieselben Differenzen finden wir, wie gleich gezeigt werden wird, in der Homologie wieder.

Unter den hier in Betracht kommenden Verbindungen haben wir zwei geometrisch isomere Säuren, die aber thermisch ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen.

Maleïnsäure	326,3 Cal.
Fumarsäure	320,1 „

Ganz in gleichem Sinne, nur noch erheblich grösser, gestalten sich die Differenzen bei diesen beiden Säuren, wenn man die von Louguinine gefundenen Werthe der Vergleichung zu Grunde legt.

2. Homologie.

Louguinine[1]), welcher einige der hierher gehörenden Säuren untersucht hat, berechnet folgende Zahlen für die Homologen:

		Differenz:
Oxalsäure . .	60,0 Cal.	148,7
Malonsäure . .	208,7 „	147,4
Bernsteinsäure	356,1 „	155,6
Brenzweinsäure	511,7 „	160,2 × 3
Korksäure . .	992,4 „	151,6 × 2
Sebacinsäure .	1295,6 „	

Louguinine knüpft daran folgende Bemerkungen: „Nach „dieser Uebersicht würde es erscheinen, dass Oxal-, Malon- „und Bernsteinsäure eine homologe Reihe bilden, während „Kork- und Sebacinsäure einer anderen homologen Reihe an- „gehören; die Brenzweinsäure nimmt eine anormale Stellung „in beiden Reihen ein. Da die Verbrennungswärme mit grosser „Genauigkeit ermittelt war, so muss diese Anomalie, nach

[1]) Compt. rend. 107, 600.

„meiner Meinung, der Structur des Moleküles dieser Säure zu-
„geschrieben werden, durch welche diese Säure von ihren
„höheren und niederen Homologen verschieden gemacht wird."

Die ganzen Unregelmässigkeiten, welche sich in den Zahlen von Louguinine zeigen und welche, wenn auch nicht in so ausgeprägtem Sinne, sich in den von uns ermittelten Werthen wiederholen, verschwinden sofort, wenn man in dieser Säuregruppe zwei verschiedene Anfangsglieder, worauf schon oben hingewiesen ist, die Malonsäure und die Bernsteinsäure, annimmt und zunächst deren Derivate mit einander vergleicht. Es finden sich dann nirgends die extremen Werthe, sondern es bewegen sich alle Zahlen in den auch sonst überall beobachteten Grenzen, auch die Brenzweinsäure erweiset sich in voller Uebereinstimmung mit ihren wirklichen Homologen.

Malonsäure-Derivate:

	Cal.	Differenz:
Malonsäure	207,3	—
Methylmalonsäure	364,8	157,5
Dimethylmalonsäure . . .	515,3	154,0×2
Aethylmalonsäure	517,9	155,3×2
Methyl-Aethylmalonsäure .	672,3	155,0×3
Propylmalonsäure	675,0	155,9×3
Isopropylmalonsäure . . .	675,2	156,0×3

Bernsteinsäure-Derivate:

	Cal.	Differenz:
Bernsteinsäure	356,8	—
Methylbernsteinsäure . . .	515,2	158,4
Symm. Dimethylbernsteins.	671,0	157,1×2
Unsymm. Dimethylbernsteins.	671,7	157,5×2
Aethylbernsteinsäure . . .	672,2	157,7×2.

Bei den höheren Homologen der normalen Säuren zeigen sich die regelmässigsten Verhältnisse, wenn man einerseits die Säuren mit ungeraden Zahlen der Kohlenstoffatome und andererseits die Säuren mit geraden Zahlen der Kohlenstoffatome unter einander vergleicht:

		Cal.	
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	207,3	155,0 × 2
Glutarsäure	$C_5H_8O_4$	517,2	156,2 × 2
Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$	829,6	155,4 × 2
Azaleïnsäure	$C_9H_{16}O_4$	1141,3	

		Cal.	
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	356,8	156,1 × 2
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$	668,9	158,3 × 2
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$	985,6	155,6 × 2
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$	1296,8	

Die Annahme von zwei verschiedenen Reihen von Säuren rechtfertigt sich auch durch eine weitere Eigenschaft derselben. Es ist schon von Baeyer[1]) und von Henry[2]) auf die Verschiedenheiten der Schmelzpunkte der hierher gehörenden Säuren hingewiesen und beide Forscher haben gezeigt, dass die einzelnen Glieder der ganzen Säurereihe unter einander in dieser Beziehung scheinbar gar keine Regelmässigkeiten darbieten, während ganz bestimmte Schmelzpunktsintervalle sich bemerklich machen, wenn man einerseits die Säuren mit ungeraden und andererseits die Säuren mit geraden Kohlenstoffatomzahlen mit einander vergleicht. Dieselben Regelmässigkeiten finden sich in den Verbrennungswärmen wieder.

Die Oxalsäure fällt in ihrem Wärmewerth gänzlich aus der Reihe der Homologen heraus. Vergleichen wir ihre Verbrennungswärme, einerseits mit der der Malonsäure und dann mit der der Bernsteinsäure:

		Differenz:
Oxalsäure	60,2 Cal.	—
Malonsäure	207,3 „	147,1
Bernsteinsäure . . .	356,8 „	148,3 × 2

so sind in beiden Fällen die Differenzen gegen die übrigen Glieder der Reihen so gross, dass hier besondere Umstände walten müssen.

Aehnliche Verhältnisse scheinen bei den einbasischen Fettsäuren vorzukommen. Wir haben früher (Abh. IV[3]) den Wärmewerth der Ameisensäure, welcher nach der damals von uns angewandten Methode nicht direct bestimmbar war, auf Grund der Homologie-Differenz zu 59,0 Cal. angenommen und hatten für diesen Werth eine Bestätigung in der von Thomsen ermittelten Zahl (60,2 Cal.) gefunden. Nach neueren von Jahn[4]) ausgeführten Messungen, wobei sich für Ameisensäure

[1]) Ber. **10**, 1286.
[2]) Compt. rend. **100**, 60; Ber. **18**, Ref. 59.
[3]) Dies. Journ. [2] **32**, 419.
[4]) Ann. Phys. [2] **37**, 408.

62,87 Cal. ergab, scheint aber sowohl unsere wie Thomsens Zahl um etwas zu gering zu sein. Vergleicht man Jahn's Zahlen:

		Differenz:
Ameisensäure . . .	62,87 Cal.	—
Essigsäure	208,81 „	145,9

so zeigt sich auch hier die Abweichung von dem Homologie-Werthe und zwar ganz in gleicher Richtung wie wir es oben für die zweibasischen Säuren gefunden haben.

Es ergiebt sich daher hieraus, dass die Anfangsglieder der homologen Fettsäuren, und zwar sowohl die einbasischen wie die zweibasischen, gegenüber den höheren Gliedern eine besondere Stellung einnehmen. Es steht dieses in vollstem Einklange mit ihrem sonstigen physikalischen Verhalten. (Vergl. Ostwald, Affinitätsgrössen organischer Säuren.[1])

Ganz ähnliche Verhältnisse sind für die Anfangsglieder der homologen Reihen bereits mehrfach beobachtet, so z. B. in neuester Zeit von Berthelot und Petit[2]) für die Nitrile.

3. Verhalten der einbasischen zu den zweibasischen Säuren.

In Abhandlung XVIII haben wir gezeigt, dass der Wärmewerth der einbasischen Benzoësäure, der zweibasischen Phtalsäure und der dreibasischen Trimesinsäure wesentlich gleich sei, dass also der Wärmewerth sich nicht merklich ändere, wenn in einer einbasischen Säure ein Wasserstoffatom durch eine Carboxylgruppe ersetzt wird.

Ganz ähnliche Verhältnisse ergeben sich beim Vergleiche der Säuren der Ameisen- und Essigsäurereihe mit denen der Oxalsäurereihe.

Um die Vergleichung ausführen zu können, sind beide Säuren auf gleichen Aggregatzustand zu bringen. Aus den Bestimmungen von Pettersson[3]) ergiebt sich die Schmelzwärme der Ameisensäure und der Essigsäure zu −2,6 Cal. für das Molekül, unsere im Eiscalorimeter ausgeführten Bestim-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **3**, 174, 281.
[2]) Compt. rend. **108**, 1217.
[3]) Dies. Journ. [2] **32**, 298.

mungen (Abh. II[1]) hatten für Laurinsäure 8,7 Cal. und für Myristinsäure 10,7 Cal. ergeben. Combinirt man diese Zahlen miteinander, so ergiebt sich als mittlere Schmelzwärme −0,048 Cal. für das Gramm jeder der Säuren. Von dieser Zahl haben wir hier, wie auch früher, Gebrauch gemacht, um den für den flüssigen Zustand bekannten Wärmewerth der Säuren auf den festen Aggregatzustand zu reduciren.

Zum Vergleich nehmen wir für Ameisensäure und Essigsäure die von Jahn ermittelten Zahlen, für die übrigen Säuren unsere eignen Zahlen (Abh. IV[2])), deren Richtigkeit durch die von Louguinine ausgeführten Bestimmungen erwiesen ist (Abh. XIV).[3])

Hiernach ergeben sich folgende Beziehungen:

		Cal.	Verhältnisszahl:
Ameisensäure, fest	CH_2O_2	60,3	100
Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	60,2	99,8
Essigsäure, fest	$C_2H_4O_2$	206,2	100
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	207,3	100,5
Propionsäure, fest	$C_3H_6O_2$	364,3	100
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	356,8	97,9
Propionsäure, fest	$C_3H_6O_2$	364,3	100
Isobernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	364,8	100,1
Buttersäure, fest	$C_4H_8O_2$	518,5	100
Glutarsäure	$C_5H_8O_4$	517,2	99,7
Buttersäure, fest	$C_4H_8O_2$	518,5	100
Dimethylmalonsäure	$C_5H_8O_4$	515,3	99,4
Buttersäure, fest	$C_4H_8O_2$	518,5	100
Aethylmalonsäure	$C_5H_8O_4$	517,9	99,8
Buttersäure, fest	$C_4H_8O_4$	518,5	100
Methylbernsteinsäure	$C_5H_8O_4$	515,2	99,4
Valeriansäure, fest	$C_5H_{10}O_2$	671,8	100
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$	668,9	99,6
Valeriansäure, fest	$C_5H_{10}O_2$	671,8	100
Methyl-Aethylmalons.	$C_6H_{10}O_4$	672,3	100,1

[1]) Dies. Journ. [2] **32**, 80. [2]) Das. **32**, 418. [3]) Das. **36**, 139.

		Cal.	Verhältnisszahl:
Valeriansäure, fest	$C_5H_{10}O_2$	671,8	100
Propylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	675,0	100,5
Valeriansäure, fest	$C_5H_{10}O_2$	671,8	100
Isopropylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	675,2	100,5
Valeriansäure, fest	$C_5H_{10}O_2$	671,8	100
Sym. Dimethylbernsteins.	$C_6H_{10}O_4$	671,0	99,9
Valeriansäure, fest	$C_5H_{10}O_2$	671,8	100
Unsym. Dimethylbernsteins.	$C_6H_{10}O_4$	671,7	100
Valeriansäure, fest	$C_5H_{10}O_2$	671,8	100
Aethylbernsteinsäure	$C_6H_{10}O_4$	672,2	100,1
Valeriansäure, fest	$C_5H_{10}O_2$	671,8	100
Methylglutarsäure	$C_6H_{10}O_4$	670,8	99,8
Capronsäure, fest	$C_6H_{12}O_2$	825,6	100
Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$	829,6	100,5
Oenanthsäure, fest	$C_7H_{14}O_2$	979,4	100
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$	985,6	100,6
Caprylsäure, fest	$C_8H_{16}O_2$	1133,1	100
Azelaïnsäure	$C_9H_{16}O_4$	1141,3	100,7
Pelargonsäure, fest	$C_9H_{18}O_2$	1287,2	100
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$	1296,8	100,7

Die einzige Säure, welche eine nennenswerthe Ausnahme von der allgemeinen Regel macht, ist die Bernsteinsäure; ihre Isomere, die Isobernsteinsäure, ist aber in ihrem Wärmewerthe der ihr entsprechenden einbasischen Säure völlig gleich.

4. Beziehungen der Fumar- und Maleïnsäure zu den Bernsteinsäuren.

Es ist oben schon darauf hingewiesen, dass die Fumarsäure und Maleïnsäure in ihren Wärmewerthen viel grössere Differenzen zeigen, als ihrer Constitution nach anzunehmen sein würde. Ganz analoge Differenzen finden wir bei den beiden Bernsteinsäuren:

Fumarsäure	320,1 Cal.
Maleïnsäure	326,3 „
Bernsteinsäure	356,8 Cal.
Methylmalonsäure . . .	364,8 „

Vergleichen wir die Wärmewerthe dieser beiden Säuregruppen:

		Differenz:
Bernsteinsäure . . .	356,8 Cal.	36,1 Cal.
Fumarsäure	320,1 „	
Isobernsteinsäure . .	364,8 Cal.	38,5 Cal.
Maleïnsäure	326,3 „	

so stehen die sich ergebenden Differenzen in völligem Einklange mit dem von Horstmann[1]) angegebenen Werthe. Nach Horstmann's Ermittelungen findet jedesmal eine Verringerung der Verbrennungswärme um 36 Cal. statt, wenn aus einem Kohlenwasserstoffe 2 Atome Wasserstoff austreten, und dadurch eine einfache Kohlenstoffbindung in eine doppelte verwandelt wird. Hervorgehoben muss jedoch werden, dass wir für einen analogen Vorgang: die Umwandlung der Hydrozimmtsäure in Zimmtsäure (Abh. XVIII[2])), eine etwas abweichende Zahl, nämlich 43,2 Cal., gefunden haben.

Leipzig, im Juli 1889.

In folgenden Tabellen sind die Einzelbeobachtungen, aus welchen die Zahlenwerthe abgeleitet sind, zusammengestellt. Die Verbrennungen geschahen immer in der Bombe, unter einem Drucke von 24 Atmosphären. Bei den meisten Säuren erwies sich der Zusatz einer, meist minimalen Menge einer Zündmasse zur Einleitung der Verbrennung als vortheilhaft. Als solche diente, überall wo nichts anderes bemerkt ist, Naphtalin, von welchem ein gewogener Krystall auf die Pastille gelegt wurde. Der Wärmewerth des Naphtalins ist, nach Abh. XVII[3]), mit 9628,3 cal. pro Gramm in Rechnung gestellt. In einzelnen wenigen Fällen ist Kerzenstearinsäure als Zündmasse benutzt. Da wo dieses geschehen ist, ist dieser Zusatz mit St. bezeichnet und dafür die in Abh. XVIII[4]) ermittelte Zahl von 9374,1 cal. pro Gramm angenommen.

---

[1]) Ber. **21**, 2217.
[2]) Dies. Journ. [2] **40**, 151.
[3]) Das. **40**, 90. [4]) Das. **40**, 142.

Versuchs-Nr.	Substanz	Zündmasse	v	v'	t	t'	$\sum_1^{n-1} \vartheta r$	n	$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2}$	$\Sigma \Delta t$	ϑ_n (corr.)	ϑ_1	$\frac{(\vartheta_n - \vartheta_1)}{2500}$	Correctionen Fe	Correctionen HNO_3	Correctionen Zündmasse
	Grm.	Grm.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.		pp.	pp.	Grad	Grad	cal.	cal.	cal.	cal.
							Malonsäure.									
1	1,7668	0,0274	0,42	+0,06	114,1	228,0	786	5	171	−0,5	15,5441	14,0179	3815,5	9,1	3,8	265,5
2	1,4391	0,0355	0,30	0	164,6	260,3	939	5	213	−0,2	15,9911	14,6997	3228,5	9,1	2,8	344,0
3	1,5000	0,0148	0,11	+0,10	200,1	292,4	1071	5	246	+0,3	16,4401	15,1783	3154,5	9,1	2,3	141,4
							Bernsteinsäure.									
1	1,0684	—	0,4	+0,17	170,2	268,1	964	5	219	−0,8	16,0781	14,7801	3245,3	9,1	6,2	—
2	1,1581	—	0,32	+0,04	227,3	332	1215,1	5	280	−0,3	16,9630	15,5550	3520,0	9,1	4,8	—
3	1,0600	—	0,26	+0,03	257,8	353,8	1310	5	306	−0,2	17,2596	15,9691	3226,3	9,1	5,6	—
							Methylmalonsäure.									
1	1,2455	0,0035	0,32	−0,08	173,1	288,0	1031	5	231	+0,1	16,3775	14,8170	3901,3	9,1	7,0	33,9
2	1,3817	0,0042	0,42	−0,12	230,2	358,5	1296	5	295	+0,2	17,3341	15,5969	4343	9,1	9,2	40,7
3	1,1743	0,0051	0,34	−0,10	253,8	363,3	1336	5	309	+0,15	17,3967	15,9157	3702,5	9,1	7,0	49,4
4	1,1349	0,0048	0,30	−0,08	239,9	345,7	1270	5	293	+0,1	17,1590	15,7259	3582,8	9,1	7,6	46,5
							Glutarsäure.									
1	1,1299	0,0151	0,51	+0,13	93,0	230,3	771,3	5	162,1	−0,8	15,5692	13,7330	4590,5	9,1	7,4	146,3
2	1,2778	0,0029	0,20	−0,20	214,3	362,4	1293	5	289	+0,6	17,3946	15,3747	5049,8	9,1	8,0	28,1
3	1,0417	0,0111	0,26	−0,05	159,7	283,4	996	5	222	0	16,3126	14,6315	4202,8	9,1	4,8	107,6
							Dimethylmalonsäure.									
1	1,2944	0,0083	0,34	−0,08	97,6	249,5	837	5	174	+0,1	15,8501	13,7896	5151,3	9,1	7,6	80,4
2	1,2051	0,0013	0,50	+0,06	89,5	230,5	771	5	160	−0,5	15,5780	13,6844	4734,0	9,1	9,0	12,6
3	1,0350	0,0067	0,38	+0,06	26,0	148,5	458	5	88	−0,4	14,4629	12,8133	4124,0	9,1	9,0	64,9

2	1,2051	0,0013	0,50	+0,06	89,5	230,5	771	5	160	−0,5	15,5780	13,6844	4734,0	9,1	9,0	12,6
3	1,0350	0,0067	0,38	+0,06	26,0	148,5	458	5	88	−0,4	14,4629	12,8133	4124,0	9,1	9,0	64,9

Aethylmalonsäure.

1	1,2241	0,0041	0,48	0	148,4	292,5	1011	5	221	−0,3	16,4306	14,4860	4861,5	9,1	10,0	39,7
2	1,0319	0,0033	0,84	+0,56	6,1	131,8	386	5	69	−2,4	14,1935	12,5579	4089,0	9,1	8,8	32,0
3	1,0651	0,0024	0,42	−0,06	218,1	342,8	1238	5	281	0	17,1173	15,4330	4210,8	9,1	6,6	23,3
4	1,1595	0,0090	0,36	−0,12	231,5	369,4	1232	5	301	+0,2	17,4805	15,6131	4668,5	9,1	7,6	87,3
5	1,1059	0,0072	0,29	−0,05	189,3	320,0	1141	5	255	0	16,8096	15,0381	4428,8	9,1	6,0	69,8

Methylbernsteinsäure.

1	1,1710	—	0,42	−0,16	216,8	352,0	1264	5	285	+0,3	17,2495	15,4154	4885,3	9,1	8,2	—
2	1,1873	—	0,16	−0,38	271,4	407,6	1489	5	340	+1,2	18,0182	16,1516	4666,5	9,1	6,6	—
3	1,3260	0,0065	0,36	−0,28	149,9	303,6	1054	5	228	+0,8	16,6059	14,5023	5259,0	9,1	7,8	63,0
4	1,0508	0,0031	0,32	−0,08	121,3	243,5	844	5	183	+0,1	15,7682	14,1134	4137,0	9,1	7,0	30,0
5	1,0471	0,0049	0,28	−0,20	140,6	262,1	921	5	202	+0,5	16,0323	14,3736	4146,8	9,1	7,0	47,5
6	1,0781	0,0024	0,30	−0,20	140,7	265,1	929	5	204	+0,5	16,0734	14,3749	4246,3	9,1	8,0	23,3

Adipinsäure.

1	1,0011	0,0070	0,38	−0,1	186,9	324,5	1156	5	256	+0,2	16,8737	15,0047	4672,5	9,1	6,8	67,8
2	1,1017	0,0038	0 48	+0,12	102,9	254,9	861	5	179	−0,7	15,9061	13,8676	5096,3	9,1	7,0	35,9
3	1,0648	0,0064	0,22	−0,28	212,6	357,8	1280	5	286	+0,9	17,3395	15,3585	4952,5	9,1	8,8	62,0
4	1,0758	0,0035	0,20	−0,30	223,0	368,7	1322	5	296	+0,9	17,4857	15,4926	4982,8	9,1	9,0	33,9

Methyl-Aethylmalonsäure.

1	1,0862	0,0024	0,82	+0,28	65,1	217,2	704	5	142	−1,4	15,3788	13,3621	5041,8	9,1	7,7	23,3
2	1,1118	0,0038	0,56	−0,02	185,2	338,9	1193	5	263	−0,2	17,0604	14,9907	5174,3	9,1	8,4	36,8
3	1,0685	0,0020	0,42	−0,04	195,4	342,1	1216	5	269	−0,1	17,1064	15,1259	4951,3	9,1	7,2	19,4
4	1,0375	0,0020	0,48	−0,04	197,5	339,6	1209	5	269	−0,1	17,0726	15,1490	4809,0	9,1	8,2	19,4

Propylmalonsäure.

1	1,0905	0,0036	0,30	−0,14	257,4	407,7	1472	5	333	+0,3	17,9993	15,9650	5085,8	9,1	6,9	34,9
2	1,0789	0,0038	0,38	0	224,8	374,4	1340,7	5	300	−0,2	17,5379	15,5224	5038,8	9,1	6,2	36,8
3	1,1106	0,0081	0,26	−0,26	229,5	382,9	1368	5	307	+0,7	17,6742	15,5820	5230,5	9,1	7,4	78,5

Versuchs-Nr.	Substanz	Zündmasse	v	v'	τ	τ'	$\sum_{1}^{n-1} \vartheta r$	n	$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2}$	$\Sigma \Delta t$	ϑ_n (corr.)	ϑ_1	$\frac{(\vartheta_n - \vartheta_1)}{2500}$	Correctionen Fe	Correctionen HNO_3	Correctionen Zündmasse
	Grm.	Grm.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.		pp.	pp.	Grad	Grad	cal.	cal.	cal.	cal.
	Isopropylmalonsäure.															
1	1,2000	0,0053	0,48	−0,1	174,7	340,6	1186	5	258	+0,1	17,0902	14,8444	5614,5	9,1	8,9	51,4
2	1,1764	0,0044	0,56	0	172,2	335,5	1168	5	255	−0,3	17,0130	14,8129	5500,3	9,1	9,7	42,6
3	1,2338	0,0030	0,46	−0,14	198,1	368,3	1292	5	284	+0,2	17,4671	15,1640	5757,8	9,1	9,4	29,1
4	1,0780	0,0038	0,58	0	179,1	326,6	1158	5	255	−0,3	16,9198	14,9072	5031,5	9,1	7,2	36,8
	Symmetrische Dimethylbernsteinsäure.															
1	0,9447	0,0137	0,32	−0,10	239,7	372,7	1370	5	307	+,02	17,5232	15,7232	4500	9,1	6,5	132,8
2	1,0397	0,0118	0,14	−0,28	224,8	367,7	1320	5	297	+0,9	17,4736	15,5143	4898,3	9,1	7,2	114,3
3	0,9387	0,0272	0,30	−0,18	231,4	366,5	1323	5	299	+0,45	17,4462	15,6091	4592,8	9,1	6,8	263,6
4	1,0266	0,0128	0,46	0	177,8	321,6	1135	5	250	−0,25	16,8258	14,8854	4851	9,1	8,6	124,0
	Unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure.															
1	1,1996	0,0064	0,50	−0,02	179,2	344,9	1206	5	263	−0,2	17,1429	14,9072	5589,3	9,1	8,6	62,0
2	1,0812	0,0078	0,50	−0,02	195,7	346,1	1225	5	272	−0,2	17,1578	15,1314	5066	9,1	9,0	75,6
3	1,0718	0,0031	0,32	−0,22	263,5	409,9	1487	5	338	+0,6	18,0426	16,0487	4984,8	9,1	9,2	30,0
4	1,1460	0,0037	0,50	−0,04	200,2	358,1	1267	5	280	−0,1	17,3221	15,1925	5324,0	9,1	10,4	35,9
	Aethylbernsteinsäure.															
1	1,0468	—	0,66	+0,04	234,1	378,9	1359	5	307	−0,5	17,5931	15,6579	4838,0	9,1	9,0	—
2	1,0323	—	0,48	−0,10	268,7	410,5	1490	5	340	+0,1	18,0331	16,1255	4769,0	9,1	9,8	—
3	1,0860	—	0,48	−0,14	127,6	275,5	945	5	202	+0,2	16,2093	14,2044	5012,3	9,1	7,2	—
	Methylglutarsäure.															
1	1,2601	0,0035	0,36	−0,30	181,3	352,4	1222	5	268	+0,8	17,2658	14,9305	5838,3	9,1	7,0	33,9
2	1,3595	0,0030	0,54	−0,16	81,1	266,4	869	5	175	+0,25	16,0865	13,5710	6288,8	9,1	9,6	29,1
3	1,3338	0,0034	0,50	−0,10	67,9	250,3	805	5	160	+0,05	15,8603	13,3894	6177,3	9,1	10,0	32,9

2	1,3595	0,0030	0,54	−0,16	81,1	266,4	869	5	175	+0,25	16,0865	13,5710	6288,8	9,1	9,6	29,1
3	1,3338	0,0034	0,50	−0,10	67,9	250,3	805	5	160	+0,05	15,8603	13,3894	6177,3	9,1	10,0	32,9

Pimelinsäure.

2	1,1080	St. 0,0025	0,42	−0,18	294,1	465,3	1700	5	380	+0,45	18,7845	16,4701	5786,0	9,1	12,4	23,4
1	1,1407	St. 0,0041	0,52	−0,15	285,3	462,4	1682	5	375	+0,3	18,7426	16,3543	5970,8	9,1	10,9	41,2

Korksäure.

1	0,8394	—	0,44	+0,02	128,4	270,0	929	5	200	−0,3	16,1214	14,2139	4768,8	9,1	8,7	—
2	1,0605	—	0,46	−0,02	132,8	310,7	1055	5	222	−0,1	16,6818	14,2749	6017,3	9,1	9,5	—
3	1,0885	—	0,28	−0,20	203,8	385,7	1347,5	5	295,4	+0,5	17,7067	15,2347	6180,0	9,1	11,2	—
4	1,0838	—	0,50	0	116,6	298,9	1001	5	208	−0,3	16,5177	14,0548	6157,3	9,1	11,2	—

Azelaïnsäure.

1	1,0773	St. 0,0066	0,61	−0,15	302,2	498,0	1808	5	401	+0,3	19,2318	16,5876	6610,5	9,1	9,2	61,9
2	1,0644	St. 0,0096	0,6	−0,16	302,7	497,3	1808	5	401	+0,3	19,2223	16,5937	6571,5	9,1	11,2	90,0
3	1,1220	N. 0,0051	0,50	−0,24	259,7	462,8	1660	5	362	+0,6	18,7549	16,0034	6878,8	9,1	13,4	49,1
4	1,0228	N. 0,0015	0,50	−0,09	261,3	446,2	1608	5	354	+0,1	18,5159	16,0239	6230,0	9,1	8,9	14,4

Sebacinsäure.

1	1,3130	—	0,39	−0,25	91,7	339,4	1096	5	216	+0,6	17,0868	13,7111	8439,3	9,1	10,6	—
2	1,0544	—	0,54	0	55,9	256,7	810	5	157	−0,2	15,9410	13,2269	6785,3	9,1	10,6	—
3	1,2735	—	0,43	−0,22	133,2	374,3	1234	5	254	+0,5	17,5527	14,2783	8186,0	9,1	11,7	—

Fumarsäure.

1	1,1528	—	0,40	+0,15	143,6	239,6	865	5	192	−0,7	15,6953	14,4182	3192,8	9,1	5,1	—
2	1,1002	—	0,20	−0,06	171,7	261,9	958	5	217	+0,1	16,0185	14,7937	3048,7	9,1	4,2	—
3	1,1486	—	0,62	+0,40	114,6	212,6	748	5	164	−1,7	15,3083	14,0316	3191,8	9,1	3,9	—
4	1,1373	—	0,44	+0,15	143,3	238,4	856	5	191	−0,8	15,6783	14,4154	3157,3	9,1	3,9	—

Maleïnsäure.

1	1,1509	—	0,18	−0,14	246,5	341,9	1277	5	295	+0,4	17,1132	15,8105	3256,8	9,1	5,0	—
2	1,2849	—	0,05	−0,22	217,9	323,9	1192	5	271	+0,8	16,8751	15,4202	3637,3	9,1	5,2	—
3	1,1636	—	0,22	0	181,3	278,5	1016	5	230	−0,1	16,2421	14,9250	3292,8	9,1	4,8	—

Ueber die Aufschliessung von Sulfiden, wie Bournonit, Rothgültigerz u. s. f. in einem mit Brom beladenen Luftstrome;

von

P. Jannasch.

Die mancherlei Unbequemlichkeiten und Störungen, welche das Arbeiten in einem Chlorstrome für den quantitativen Analytiker bei der Bestimmung von Sulfiden, wie Bournonit, Rothgültigerz und anderen mit sich führt, veranlasste mich, die Einwirkung des Broms auf diese Mineralien einer genaueren Prüfung zu unterwerfen. Hierbei stellte es sich heraus, dass verdünnter Bromdampf dieselben ebenso vollkommen zersetzt, wie das Chlor, wenn auch nicht ganz so energisch, wie letzteres. Man verfährt folgendermassen:

Aus einem Gasometer geht Luft durch einen Drechsel'schen Trockencylinder mit conc. Schwefelsäure, sodann durch einen ebensolchen mit 50 Cm. Brom, durchstreicht ein 20 Cm. langes Kaliglasrohr, in welchem das Schiffchen mit der Substanz erhitzt wird, und tritt endlich in die üblichen, mit einer gleichvolumigen Mischung von verdünnter Salzsäure (1:4) und Weinsäurelösung (10procentig) gefüllten Vorlagen ein.

Bei den ersten Versuchen bediente ich mich zur Ueberführung des Broms eines Kipp'schen Kohlensäure-Apparates, fand aber später die Verwendung eines Luftgasometers zweckmässiger, weil die Reaction in einem Luftstrome leichter von Statten geht. Eine unerwartete Schwierigkeit bereitete mir im Anfang die Zersetzung des in Form einer Flüssigkeit in der Vorlage verbleibenden Bromschwefels. Beim späteren Stehenlassen oder Erwärmen desselben im Becherglase schied sich daraus eine reichliche Menge Schwefel ab, der durch eine gesonderte Behandlung mit Brom wieder oxydirt werden musste; auch gelang es mir nicht, durch Zusatz von Chlorwasser oder Kaliumchlorat eine glatte Zersetzung des Schwefelbromids in Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure zu bewirken, bis mir schliesslich dieses dadurch glückte, dass ich zu der in ein

geräumiges Becherglas gebrachten Vorlagenflüssigkeit unmittelbar eine reichliche Menge Brom hinzufügte und nun unter fleissigem Umrühren auf dem Wasserbade erwärmte. In kurzer Zeit ist sodann alles Bromsulfid gelöst und das überschüssige Brom genügend verdampft, worauf die vorhandene Schwefelsäure mit Baryumchlorid in der Kochhitze gefällt werden kann. Die Fällung und Trennung des Antimons und des Arsens erfolgt jetzt, nach Entfernung des überschüssigen Baryumchlorids, in bekannter Weise. Der im Bromstrom nicht flüchtige Antheil, bestehend aus Blei-, Kupfer-, Silberbromid etc., wird zunächst ca. eine Stunde mit verdünnter Salpetersäure im Becherglase auf dem Wasserbade, oder der Asbestschale erhitzt, wobei Blei, Kupfer etc. in Lösung gehen. Damit dieses schnell und vollständig geschieht, leitet man die Zersetzung des ursprünglichen Sulfides im Bromstrome der Art, dass die Hitze niemals so gross wird, um ein Zusammenschmelzen der entstandenen Bromide herbeizuführen. Das Reactionsprodukt löst sich bei der Behandlung mit Salpetersäure rasch von dem Porzellanschiffchen ab, so dass dieses bald herausgenommen werden kann. Ist gleichzeitig Silberbromid dabei, so zerdrücke man auch das Material sorgfältigst in der Flüssigkeit mit einem Glasstabe. Hat man hinreichend lange die Salpetersäure einwirken lassen, so filtrirt man von dem unlöslichen Theile (Silberbromid, Gangart etc.) ab, verdampft die saure Lösung zur Trockne und trennt nun Blei, Kupfer und Nickel wie üblich. Gemische von Silberbromid und Gangart werden weiterhin mit einer verdünnten Lösung von Kaliumcyanid (2—4 Grm. eines reinen Präparates) digerirt, wobei sich alles Bromsilber leicht und völlig löst, und darauf durch Filtration getrennt. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale mit überschüssiger Salpetersäure gefällt, die Lösung sammt dem Niederschlage eingetrocknet, um kleine Mengen von gebildetem Silbercyanid zu zerstören, der Rückstand von Neuem mit Wasser, etwas Salpetersäure und Bromwasser erwärmt und nun zum Zweck der Wägung abfiltrirt.

Gegenüber der Chloraufschliessungsmethode bietet das Verfahren mit Brom ganz wesentliche Vortheile. Zuvörderst verfügt man über einen Gasstrom, dessen Regulirung man jederzeit völlig in seiner Gewalt hat und der einem nicht inmitten

der Operation plötzlich versagt, eine Unannehmlichkeit, der man z. B. bei dem Gebrauche eines mit Chlorkalkwürfeln beschickten Apparates nur allzu oft ausgesetzt ist; ferner hat man nicht nöthig, entweder eine besondere Chlorentwicklung aus Braunstein und Salzsäure aufzustellen, oder bei jeder neuen Analyse die zeitraubende Herrichtung eines Winkler'schen Apparates vorzunehmen, denn ein mit Brom gefüllter Cylinder kann stets zur Hand sein; schliesslich ist die Menge des verbrauchten Broms nur eine geringe, und der ganze Vorgang so wenig belästigend, dass man nicht nöthig hat, unter einem Zuge zu arbeiten, sondern im Feuerraum ruhig einen offenen Platz benutzen darf. Von Wichtigkeit erscheint vor allen Dingen der Umstand, dass die Bromide des Eisens und Zinks unter den vorliegenden Bedingungen so gut wie nicht flüchtig sind. Auf dieses specielle Verhältniss werde ich in einer späteren Abhandlung des Näheren zurückkommen.

Die folgenden zwei Analysen mögen die Richtigkeit und Brauchbarkeit meines Verfahrens beweisen:

I.

Bournonit-Krystalle von von Neudorf im Harz, analysirt von Hrn. stud. J. Lesinsky:

Pb	40,20 %
Cu	12,55 „
Sb	26,35 „
S	19,90 „
Gangart	0,50 „
	99,50 %

II.

Ein derbkrystallinisches Vorkommen von Pyrargyrit aus Chañarcillo in Chile, analysirt von Hrn. stud. A. Abeles:

Ag	58,42 %
Sb	21,10 „
Fe	1,33 „
S	18,20 „
Quarz	0,78 „
	99,83 %

Das Brom ist vor seiner Verwendung auf einen zufälligen Gehalt an Schwefelsäure zu prüfen. Liegen silberhaltige Sulfide zur Untersuchung vor, so muss das Brom auch sicher chlorfrei sein, um das Silber in der Form von Silberbromid wägen zu können. Zu diesem Zwecke schüttelt man eine besondere Menge des Reagens in einem Stöpselglase mit zerriebenem Kaliumbromid, lässt es darauf längere Zeit damit stehen und filtrirt nun die gewünschte Quantität durch Glaswolle ab.

Ueber eine neue Methode der Pyrit-Analyse;

von

P. Jannasch.

Bei der Ausführung der vorstehend mitgetheilten Analysen von Sulfiden machte ich die Beobachtung, dass bei möglichst gelinder Erhitzung der Substanz der im Bromstrome übergegangene Antheil derselben gar kein Eisen, oder nur Spuren davon enthielt, beruhend auf der geringen Flüchtigkeit des gebildeten Eisenbromids. Diese Erfahrung brachte mich auf den Gedanken, die Aufschliessung des Pyrits durch Erhitzen des feinen Pulvers in einem Bromstrome zu versuchen, um so zu einer einfachen und schnell auszuführenden Trennung des Eisens von dem Schwefel zu gelangen. In der That wirkte das Brom auf das in einem Porzellannachen im Kaliglasrohr befindliche und erhitzte Material sogleich ein unter Entstehung von Bromschwefel, allein der nach beendetem Versuch nicht flüchtige Rest war nur zum Theil löslich in heisser Salzsäure, zum anderen Theil hingegen, dem äusseren Aussehen nach zu schliessen, noch unzersetzt geblieben. Eine Reihe von quantitativen Bestimmungen der wirklich entstandenen Schwefelsäure ergab einen annähernden Gehalt von 26% in die Zersetzung eingegangenem Schwefel, wonach also der Pyrit an Brom nur ein Atom Schwefel abgegeben hatte unter Hinterlassung von Einfachschwefeleisen, das sich bei weiterer Behandlung mit starker Salpetersäure leicht zu Ferrisulfat auflöste. Bessere Erfolge erzielte ich bereits, als ich zur Aufschliessung des Minerals gleichzeitig Brom- und Salpetersäuredämpfe anwandte, was in der Weise bewerkstelligt wurde, dass ich hinter dem Schiffchen mit dem Pyritpulver ein zweites mit rauchender Salpetersäure[1]) bis zur Hälfte angefülltes Porzellanschiffchen einführte und durch entsprechend geleitete Erwärmung desselben den Luft-Bromstrom mit Salpetersäuredämpfen vermischte. Auf diesem Wege erreichte ich zwar eine vollständige Aufschliessung des höchst fein gepulverten Pyrites, jedoch erst

[1]) Peter Klason, Ber. 16, 1390; 19, 1910 u. Z. anal. Chem. 22, 177.

bei Anwendung von starkem Glühen, wobei leider eine Mitverflüchtigung grösserer Mengen von Eisen nicht umgangen werden konnte, ein Uebelstand, welcher mich bewog, das Brom gänzlich auszuschliessen und nur in einem Salpetersäuredämpfe enthaltenden Luftstrome zu arbeiten. Ich benutzte hierzu den folgenden Apparat:

Aus einem Gasometer geht Luft durch conc. Schwefelsäure und durch eine mit etwa 50 Ccm. starker rauchender Salpetersäure gefüllte Drechsel'sche Flasche, sodann durch ein Kaliglasrohr, welches in einem kurzen Verbrennungsofen liegt und das mit feinem Pyritpulver gefüllte Schiffchen enthält, mündet endlich in eine mit 100 Ccm. Bromwasser beschickte tubulirte Vorlage, an welche sich eine Peligot'sche Röhre mit 40 Ccm. Bromwasser schliesst; am Ende befindet sich noch ein Cylinder mit destillirtem Wasser.

Die Zersetzung beginnt man, indem man einen nicht zu langsamen Luftstrom durch die Apparate leitet (etwa 150 bis 200 Blasen in der Minute) und sodann die Substanz von hinten nach vorn erhitzt. Der freie vordere Theil des Glasrohres wird sofort erwärmt, um die gebildete Schwefelsäure gleich vom Anfang an den Absorptionsgefässen zuzutreiben.

Der ganze Verlauf der Reaction erstreckt sich etwa auf die Dauer von $^3/_4$ Stunden, worauf man nach Ausschaltung des Salpetersäure-Cylinders in einem langsamen Luftstrome erkalten lässt. Bei zu raschem Glühen tritt eine Sublimation von Schwefel auf, die man thunlichst vermeidet.

Zum Schluss muss bei vorgelegten Kacheln kräftig geglüht werden, indessen nicht so stark, dass eine Erweichung des Glases und Anschmelzung des Porzellannachens an dieses erfolgt. Nach vollendeter Zersetzung wird der Inhalt der Vorlagen in ein Becherglas gespült, das überschüssige Brom verdampft, darauf der Flüssigkeit 1 Ccm. concentrirte Salzsäure zugefügt, und nun die Schwefelsäure in der Kochhitze durch Baryumchlorid gefällt unter möglichster Vermeidung eines irgendwie grösseren Ueberschusses.[1])

[1]) Nach Lunge (Taschenbuch für Sodafabrikation etc. Berlin 1883 S. 91) sind für 0,5 Grm. Pyrit ca. 20 Ccm. einer 10 procent. Baryumchloridlösung erforderlich.

Der Niederschlag muss vor dem Auswaschen auf dem Filter sehr sorgfältig durch wiederholtes Decantiren mit kochendem, salzsaurem Wasser gereinigt werden, um daraus etwa mitgerissenes Baryumnitrat zu entfernen; auch empfiehlt sich eine schliessliche Behandlung des geglühten Baryumsulfates mit verdünnter Salzsäure und nochmalige Wägung desselben. Will man ganz sicher eine Beimischung von Baryumnitrat vermeiden, so ist die Schwefelsäurelösung vor der Fällung mit Baryumchlorid zunächst in einer geräumigen Berliner Porzellanschale vollständig zu verdampfen. Das Schiffchen mit dem Eisenoxyd zieht man nach dem genügenden Erkalten des Rohres vermittelst eines Drahthakens heraus, legt es umgekehrt in eine flache Porzellan- oder Platinschale und erwärmt es darin mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade, wobei sich das Eisenoxyd sehr bald vollkommen auflöst. Man entfernt nun das mit heissem Wasser und einer Federfahne gereinigte Schiffchen, dampft die Eisenlösung fast zur Trockne und bestimmt darnach den unlöslichen Theil an Kieselsäure, Silikat etc. Eine wiederholte Untersuchung der erhaltenen Eisenlösung zeigte mir die völlige Abwesenheit von Schwefelsäure in derselben, ebenso wenig schloss der in Salzsäure unlösliche Theil etwa unzersetzt gebliebene Spuren von Pyrit ein.

Ein fortgesetztes Arbeiten nach der soeben beschriebenen Methode wird sicher noch zu weiteren Vereinfachungen derselben führen, und gedenke ich bei einer späteren Gelegenheit darauf zurückzukommen. Jedenfalls ist man nach meinem Verfahren im Stande, in verhältnissmässig recht kurzer Zeit eine genaue Bestimmung des Schwefels in Pyriten auszuführen, was die folgenden zwei Analysen eines verhältnissmässig frischen italienischen Vorkommens (wahrscheinlich von Travercella) beweisen mögen:

S	52,59 %	52,67 %
Fe	45,67 „	45,52 „
SiO_2 etc.	1,08 „	1,12 „
	99,34 %	99,31 %

Von Vortheil dürfte sich meine Methode besonders dann erweisen, wenn die zu untersuchenden Pyritproben Beimengungen enthalten, welche die Anwendung von directen Lösungsmethoden erschweren, hingegen die Austreibung des Schwefels auf trocknem Wege gestatten.

Bemerkung über die Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen;

von

P. Jannasch.

Im Anschluss an meine vorstehende Arbeit erlaube ich mir Folgendes zu bemerken: Bekanntlich findet man den Gehalt einer Lösung von Schwefelsäure bei Fällungen durch Chlorbaryum stets zu niedrig, wenn gleichzeitig Eisensalze zugegen sind. Die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung haben Richards und ich unlängst aufgeklärt.[1]) Bei diesem Anlasse besprachen wir auch ganz kurz die üblichen Methoden der Pyritanalyse und sagten in Bezug auf diejenige von Lunge, dass dieselbe von rein wissenschaftlichem Standpunkte aus zu verwerfen sei. Hierbei hatten wir, was leider zu erwähnen versäumt wurde, nur die ältere Methode Lunge's im Auge, welche er selbst später als nicht ganz genau erkannte.[2]) Durch vorhergehende Ausfällung des Eisens in mässiger Wärme mit einem geringen Ueberschusse von Ammoniak hat alsdann Lunge die Methode zu einer völlig exacten umgestaltet.[3]) Von Hrn. Prof. Lunge hierauf aufmerksam gemacht, habe ich diese Methode neuerdings gleichfalls mit vollkommen sicherem Erfolge angewandt. Der in der vorstehenden Abhandlung analysirte Pyrit wurde nach dem verbessserten Lunge'schen Verfahren untersucht und ergab:

	Gefunden nach Lunge:	Nach meine Methode im Mittel (vergl. vorstehende Abhandl.):
S	52,56 %	52,63 %
Fe	45,88 „	45,59 „
SiO_2 etc.	1,03 „	1,10 „
	99,47 %	99,32 %

Da die Lunge'sche Methode der Pyritanalyse in der Technik allgemein eingeführt und daher von erheblicher praktischer Bedeutung ist, so dürfte es vielleicht nicht ohne Interesse sein, dass die Ergebnisse derselben mit den nach einer völlig anderen Methode gewonnenen durchaus übereinstimmen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 321.

[2]) Lunge's Handbuch der Soda-Industrie **1**, S. 92 u. Z. anal. Chem. **19**, 419.

[3]) Lunge's Taschenbuch für Sodafabrikation etc., Berlin 1883, S. 90.

Ueber die Aufschliessung des Pyrits im Sauerstoffstrom;

von

P. Jannasch.

Im Anschluss an meine vorstehende Abhandlung über eine neue Methode der Pyrit-Analyse erlaube ich mir noch nachträglich eine wesentliche Vereinfachung der Aufschliessung dieses Sulfides auf trocknem Wege mitzutheilen, welche sich aus einigen Versuchen über sein Verhalten zu Sauerstoff bei Glühhitze ergab. Erhitzt man nämlich gepulverten Pyrit in einem Glasrohr im Sauerstoffstrom, so stellt sich bald ein lebhaftes Erglühen, zum Theil unter Funkensprühen, ein, welches sich rasch durch die ganze Masse fortsetzt. Es tritt hierbei der Geruch nach schwefliger Säure auf, dazu erscheinen qualmende Dämpfe von Schwefeltrioxyd, an den kalten Theilen der Röhre condensiren sich Tropfen von Schwefelsäure, und bei zu plötzlichem Glühen sublimirt sogar Schwefel über. Die Zersetzung selbst ist eine vollkommene, denn das zurückgebliebene dunkelroth gefärbte Eisenoxyd löst sich klar bis auf die beigemengten geringen Mengen von Quarz und Gangart auf. Diese Thatsache ermöglichte es mir nun, die weiter oben angegebene Methode der Aufschliessung des Pyrits in einem Luft-Salpetersäurestrome zu verbessern. Ich benutze auch beim Glühen des Pyrits in einem Sauerstoffstrome den a. a. O. beschriebenen Apparat, nur mit dem Unterschiede, dass der Luftgasometer durch einen mit Sauerstoff gefüllten ersetzt wird, und die Flasche mit Salpetersäure ganz wegfällt; ausserdem ist der die Verbindung von dem Trockencylinder mit dem Verbrennungsrohr herstellende bewegliche Kautschukschlauch mit einem Quetschhahn verschliessbar.

Vor allen Dingen hat man die Erhitzung des Porzellanschiffchens mit der Substanz im Anfang sehr vorsichtig zu reguliren; man beginnt zunächst nur mit der hintersten, höchstens einen Zoll hoch zu nehmender Flamme und wartet erst das Erglühen ab, ehe man, dem Fortschreiten der Reaction entsprechend, weiter zu erhitzen fortfährt. Bei einiger Sorg-

falt lässt sich ein Verspritzen von Substanz, oder eine Sublimation von Schwefel leicht vermeiden. Der Sauerstoffstrom soll auch nicht zu schnell genommen werden, ich rechne auf die Minute annähernd 200 Blasen des Gases. Treten in der ersten Vorlage zu grosse Quantitäten von qualmenden Schwefelsäuredämpfen auf, so unterbricht man auf Momente den Sauerstoffstrom durch Schliessung des eingeschalteten Quetschhahns, ohne den Gasdruck vom Gasometer aus selbst aufzuheben. Zum Schluss, nach Verlauf von einer guten halben Stunde, glüht man möglichst stark (ca. $^1/_4$ Stunde), um sicher alles Material zu zersetzen und alle Schwefelsäure auszutreiben, lässt hierauf im Sauerstoffstrom etwas erkalten und zieht das Schiffchen aus der noch heissen Röhre heraus, um sodann den Gasstrom gänzlich unterbrechen zu können. Die bei der Reaction gebildete schweflige Säure wird durch das Brom in den beiden ersten Vorlagen so gut wie vollständig zu Schwefelsäure oxydirt, da sich in dem dritten Cylinder nur ganz unbeträchtliche Mengen von Schwefelsäure vorfinden (in dem vorliegenden Falle 0,0021 Grm.). Die in ein Becherglas gegebenen Vorlageflüssigkeiten versetzt man mit einem Cubikcentimeter concentrirter Salzsäure und verdampft die Hauptmenge des noch vorhandenen Broms, worauf die Fällung mit Baryumchlorid erfolgt.

Nach dieser Methode ist man im Stande, in dem Zeitraum von vier bis sechs Stunden eine Schwefelbestimmung im Pyrit mit der erforderlichen Genauigkeit auszuführen. Erhalten wurden in einem speciellen Falle 52,27 % S. Weitere Angaben behalte ich mir vor.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen;

von

G. Lunge.

In diesem Journale (Bd. 39, 321) haben vor kurzem Jannasch und Richards eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher sie die Ursache des Deficits nachweisen, welches bei der Bestimmung von Schwefelsäure als Baryumsulfat durch die Gegenwart von Eisensalzen bewirkt wird. Sie kritisiren dabei meine frühere Methode zur Schwefelbestimmung im Pyrit als nicht ganz genau, haben aber übersehen, dass ich dies selbst schon vor längerer Zeit erkannt und meine Methode durch eine einfache Abänderung zu einer ganz genauen gemacht hatte.[1]) Auch Hr. Prof. Jannasch hat sich, wie ich aus einer gefälligen Mittheilung desselben erfahre, davon überzeugt, dass meine neuere Methode vollkommen genau ist, und wird die Uebereinstimmung der dadurch erhaltenen Resultate mit denen seiner eigenen Methode gleichzeitig mit vorliegender Mittheilung veröffentlichen. Da aber dieser Gegenstand von sehr grosser Wichtigkeit ist, indem jährlich beinahe eine Million Tons Pyrit auf Analyse hin verkauft werden, so hatte ich mich sofort nach dem Erscheinen der (mir von Hrn. Jannasch freundlichst zugesendeten) Abhandlung von Jannasch und Richards an eine neue Untersuchung des Gegenstandes begeben, und glaube die Ergebnisse derselben auch jetzt noch mittheilen zu sollen, um keine Zweifel mehr über den Thatbestand zu lassen, und jeder möglichen Verwirrung vorzubeugen.

Ich hatte schon im Jahre 1881 gefunden[2]), dass die Methode der nassen Aufschliessung des Schwefelkieses, für welche ich früher eine bestimmte Form vorgeschrieben hatte, keine ganz genauen Resultate giebt, wenn man die Schwefel-

---

[1]) Z. anal. Chem. 19, 419, 1881.

[2]) A. a. O.

säure in der eisenhaltigen Lösung ausfällt. Der Niederschlag von Baryumsulfat ist stets arsenhaltig, und die Resultate fallen etwas zu niedrig aus (im Durchschnitt bei meinen damaligen Versuchen um 0,18% Schwefel für einen gewöhnlichen Pyrit). Man kann allerdings den Niederschlag vollkommen eisenfrei erhalten, aber nur durch Anwendung von sehr grossen Säuremengen beim Auswaschen, welche etwa $^1/_2$% des Schwefels als Baryumsulfat in Lösung führen. Man kann zwar auch letzteres gewinnen; besser ist es aber, das Eisenoxyd vor der Baryumsulfatfällung durch einen nicht zu grossen Ueberschuss von Ammoniak auszufällen und auf dem Filter selbst mit siedendem Wasser auszuwaschen. Selbst bei einmaliger Fällung gelingt es leicht, das gefällte Eisenoxyd ganz schwefelfrei zu machen, was ich dadurch nachwies, dass ich bei jedem meiner Versuche den Eisenniederschlag trocknete, mit Soda schmolz und die Lösung der Schmelze auf Schwefelsäure prüfte, wovon sich nie auch nur eine Spur vorfand.

Nachdem ich damals die Genauigkeit dieser Methode erwiesen hatte, und dieselbe auch in das von mir redigirte, 1883 erschienene Taschenbuch für die Sodafabrikation etc. aufgenommen worden war, ist dieselbe, namentlich in Deutschland und England, sehr allgemein zur Werthbestimmung des Schwefelkieses in Anwendung gekommen. Obwohl nun die Versuche von Jannasch und Richards sich gar nicht auf diese meine neuere, sondern auf meine ältere, von mir selbst als nicht ganz genau bezeichnete Methode beziehen, so konnte doch in den Kreisen der vielen hieran interessirten Chemiker die Ansicht entstehen, als ob meine neuere Methode (von 1881) in Frage stände. Theils um diesen Zweifel zu beheben, theils um mich selbst endgültig davon zu überzeugen, ob nicht etwa doch bei meinen früheren Versuchen ein Fehler untergelaufen sei, veranlasste ich die Herren Barbezat und Obregia zu einer neuen ganz unabhängigen Untersuchung dieser Frage, aus welcher ich mir nun erlaube, die Ergebnisse in Kürze mitzutheilen.[1])

Herr Barbezat stellte fest, dass man bei Ausfällung des

[1]) Eine ausführlichere Beschreibung erscheint in der „Zeitschrift für angewandte Chemie."

Eisenhydroxyds durchaus nach meiner schon 1881 gegebenen Vorschrift verfahren muss, nämlich die mässig warme Flüssigkeit mit Ammoniak in etwas, aber nicht zu grossem Ueberschuss zu versetzen, etwa 10 Minuten stehen zu lassen, dann zu filtriren und auf dem Filter selbst mit siedendem Wasser unter fortwährendem Aufrühren des Niederschlages auszuwaschen. In diesem Falle hält das Eisenhydroxyd keinen Schwefel zurück. Verfährt man dagegen so, wie es manchmal anderwärts zur Fällung des Eisens vorgeschrieben ist, nämlich einen ganz geringen Ueberschuss von Ammoniak zuzusetzen, und diesen durch längeres Kochen zu entfernen, so bleibt stets eine erhebliche Menge von basischem Ferrisulfat zurück, bis zu 3,6 % des Gesammtschwefels. Es ist also nicht nach dieser, sondern nach meiner Vorschrift von 1881 zu verfahren.

Herr Obregia stellte directe vergleichende Versuche mit einem sehr reinen spanischen Schwefelkies an, bei welchem keine Störung der Vergleichung der Methoden durch die Gegenwart von Bleiglanz etc. zu fürchten war. Er bestimmte darin den Schwefel nach folgenden drei Methoden: A) durch Aufschliessung mit einer Mischung von 1 Thl. Salzsäure und 3 Thln. Salpetersäure und directe Ausfällung mit Chlorbaryum (d. h. nach meiner älteren, von mir selbst schon 1881 als nicht vollkommen genau erkannten Methode), B) durch Aufschliessung wie oben, Ausfällung und Auswaschung des Eisenhydroxyds und darauf erst Ausfällung mit Chlorbaryum (d. h. nach meiner Methode von 1881). Hierbei gelang es ihm meist, bei Anwendung von 1 Grm. Pyrit auf nicht mehr als 200 bis 250 Ccm. Flüssigkeit vor dem Zusatz von Chlorbaryum zu kommen, so dass die Fällung der Schwefelsäure direct ohne Eindampfen vorgenommen werden konnte. C) durch Aufschliessung mit Soda, ganz nach der von Jannasch und Richards benutzten Methode von Fresenius.

Bei der Versuchsreihe B) wurde der Eisenniederschlag stets mit Soda geschmolzen und auf Schwefelsäure geprüft, wovon, in Uebereinstimmung mit meinen Versuchen von 1881, nie eine Spur gefunden wurde.

Folgendes sind die nach diesen Methoden gefundenen Schwefelgehalte des untersuchten Pyrits:

A.	B.	C.
Aeltere Lunge'sche Methode:	Lunge's Methode von 1881:	Fresenius' Methode:
52,38 %	52,70 %	52,46 %
52,38 „	52,41 „	52,49 „
51,94 „	52,22 „	52,31 „
—	52,26 „	—
—	52,39 „	—
Mittel 52,23 %	52,40 %	52,42 %

Hieraus lassen sich wohl mit aller Sicherheit folgende Schlüsse ziehen:

1. Meine Methode von 1881, also nasse Aufschliessung des Pyrits und Entfernung des Eisens durch Ammoniak vor Ausfällung der Schwefelsäure, giebt vollkommen übereinstimmende Resultate mit der Salpeter-Soda-Schmelze nach Fresenius. Auch wenn man den ersten der Versuche B, als vermuthlich zu hoch, ausschalten wollte, so kommt das Mittel auf 52,32 %, also nur um 0,1 % abweichend vom Mittel der Versuche von Fresenius, während in dessen eigenem Laboratorium die Einzelversuche weit grössere Abweichungen von einander zeigten (nämlich 43,74—44,04, resp. 43,70—43,96, vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 19, 53).

2. Sowohl durch die eben erwiesene Thatsache, als auch durch die jedesmalige directe Prüfung des Eisenniederschlages ist es nachgewiesen, dass dieser bei richtiger Behandlung (vergl. oben) keine Schwefelsäure zurückhält.

3. Der frühere Ausspruch von Jannasch und Richards, dass mein Verfahren vom rein wissenschaftlichen Standpunkte aus zu verwerfen sei, kat keine Anwendung auf das von mir 1881 beschriebene Verfahren. Vielmehr ist dieses ganz ebenso genau wie dasjenige von Fresenius und hat vor diesem den Vorzug, dass es viel weniger Zeit und viel weniger Geschicklichkeit erfordert, dass viel leichter mehrere Analysen auf einmal gemacht werden können, dass dabei keine Platintiegel ruinirt werden, und dass im Falle des Vorkommens von Schwerspath und Bleiglanz deren Schwefel nicht mit bestimmt wird (den man ja in den höchst seltenen Fällen, wo es darauf ankäme, durch Schmelzen des Aufschliessungsrückstandes mit Soda auch noch bestimmen kann). Hiernach verdient nach

wie vor meine Methode von 1881 als eine völlig genaue[1]) gerade wegen ihrer leichteren und schnelleren Ausführbarkeit den Vorzug bei der Schwefelbestimmung im Pyrit.

4. Auch meine ältere Methode (A), wobei das Eisen nicht entfernt wird, giebt, wie ich dies schon 1881 gefunden hatte, nur um wenig niedrigere Resultate als die Methoden B und C, nämlich 0,17%, resp. 0,19%. Im Jahre 1889 hatte ich 0,18% gefunden. Dass der Unterschied bei den Versuchen von Jannasch und Richards viel grösser war, liegt vielleicht daran, dass sie ausserordentlich lange und heftig glühten, wie man dies nicht für gewöhnlich thut. Man kann also mit dieser schnellen Methode für den täglichen Fabrikgebrauch noch ganz ausreichend genaue Resultate erzielen; doch ist natürlich für alle wichtigeren Fälle, also z. B. bei Käufen und Verkäufen grösserer Posten, meine neuere Methode vorzuziehen.

Zürich, techn.-chem. Laboratorium des Polytechnikums.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

51. Zur Geschichte der durch Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhaltenen Dioxystearinsäure;

von

Nikolaus Spiridonoff.

Die vorliegende Untersuchung wurde, auf den Vorschlag des Hrn. Prof. A. Saytzeff, mit der Absicht vorgenommen, um unsere Kenntnisse über die Dioxystearinsäure, welche aus der gewöhnlichen Oelsäure nach der Methode von B. Ssyrnew und Alex. Saytzeff[2]) hergestellt wird, zu vervollständigen.

---

[1]) Wie dies ja auch durch die neueste Mittheilung von Jannasch bestätigt wird.

[2]) Dies. Journ. [2] **31**, 541; **33**, 300.

Löslichkeit der Dioxystearinsäure in 99½grädigem Alkohol.

3,9755 Grm. der alkoholischen Lösung, bei 19° gesättigt, gaben 0,0235 Grm. Dioxystearinsäure. Also sind in 100 Thln. der Lösung bei 19° 0,59 Grm. Säure enthalten.

Löslichkeit der Dioxystearinsäure in trockenem Aether.

6,088 Grm. der ätherischen Lösung, bei 18° gesättigt, gaben 0,0115 Grm. Dioxystearinsäure. Also sind in 100 Thln. der Lösung bei 18° 0,19 Thle. Säure enthalten.

Der Aethyläther der Dioxystearinsäure wurde durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf eine alkoholische Lösung der Säure erhalten. Die Reinigung des Aethyläthers von der nicht veränderten Dioxystearinsäure wurde durch Umkrystallisiren zuerst aus Aether und danach aus Alkohol ausgeführt, da die freie Säure sich schwerer in beiden Lösungsmitteln auflöst, als ihr Aether.

Der reine Dioxystearinsäureäthyläther schmilzt bei 98,8° bis 100°, erstarrt bei 98° bis 97° und krystallisirt in glänzenden Blättchen. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

1. 0,1355 Grm. der Substanz gaben 0,3485 Grm. CO_2 und 0,1460 Grm. H_2O.

2. 0,1275 Grm. der Substanz gaben 0,3265 Grm. CO_2 und 0,1360 Grm. H_2O.

3. 0,2050 Grm. der Substanz gaben 0,5255 Grm. CO_2 und 0,2205 Grm. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_{18}H_{35}O_4(C_2H_5)$
C	70,14	69,83	69,91	69,77 %
H	11,97	11,85	11,96	11,63 „

Die Bestimmung der Löslichkeit des Aethyläthers ergab folgende Zahlen.

In 99½grädigem Alkohol.

1. 10,6150 Grm. der alkoholischen Lösung, bei 16° gesättigt, gaben 0,4865 Grm. des Aethyläthers.

2. 5,5375 Grm. der alkoholischen Lösung, bei 18° gesättigt, gaben 0,2615 Grm. des Aethyläthers.

Also sind in 100 Thln. der Lösung bei 16° 4,58 Thle. und bei 18° 4,72 Thle. des Aethyläthers enthalten.

In trocknem Aether.

1. 6,1665 Grm. der ätherischen Lösung, bei 18° gesättigt, gaben 0,1060 Grm. des Aethyläthers.

2. 8,8530 Grm. der ätherischen Lösung, bei 18° gesättigt, gaben 0,1575 Grm. des Aethyläthers.

Also sind in 100 Thln. der Lösung bei 18° dem ersten Versuche nach 1,72 Thle.; dem zweiten Versuche nach 1,78 Thl. des Aethyläthers enthalten.

Der Methyläther der Dioxystearinsäure wurde ebenso wie der Aethyläther dargestellt und gereinigt. Dem äusseren Ansehen nach unterscheidet er sich nicht von dem Aethyläther. Sein Schmelzpunkt liegt bei 105° bis 106,5° und der Erstarrungspunkt bei 104°. Die Analyse ergab folgendes:

1. 0,1170 Grm. der Substanz gaben 0,2995 Grm. CO_2 und 0,1265 Grm. H_2O.

2. 0,1530 Grm. der Substanz gaben 0,3905 Grm. CO_2 und 0,1615 Grm. H_2O.

3. 0,1325 Grm. der Substanz gaben 0,3395 Grm. CO_2 und 0,1420 Grm. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_{18}H_{35}O_4(CH_3)$
C	69,81	69,61	69,88	69,09 %
H	12,01	11,72	11,98	11,51 „

Bestimmung der Löslichkeit des Methyläthers:

In 99½grädigem Alkohol.

5,1280 Grm. der alkoholischen Lösung, bei 18,5° gesättigt, gaben 0,1715 Grm. Methyläther. Also sind in 100 Thln. der Lösung bei 18,5° 3,34 Thle. Methyläther enthalten.

In trocknem Aether.

8,3085 Grm. der ätherischen Lösung, bei 19° gesättigt, gaben 0,0860 Grm. Methyläther. Also sind in 100 Thln. der Lösung bei 19° 1,03 Thle. Methyläther enthalten.

Acetylderivat der Dioxystearinsäure. Um die Anzahl der alkoholischen Hydroxyle in der Dioxystearinsäure zu bestimmen, wurde die Darstellung und Untersuchung des Acetylderivates der letzteren vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurde Dioxystearinsäure in einem Kolben mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 10 Stunden lang erhitzt; danach wurde der Kolbeninhalt in eine Schale gegossen und im Wasserbade bis zum vollständigem Verdampfen des überschüssigen Essigsäureanhydrids und der Essigsäure erwärmt.

Das Acetylderivat stellt eine farblose, syrupartige Flüssigkeit dar, welche in Alkohol und Aether löslich ist.

1. 0,2150 Grm. der Substanz gaben 0,5235 Grm. CO_2 und 0,1945 Grm, H_2O.

2. 0,1725 Grm. der Substanz gaben 0,4225 Grm. CO_2 und 0,1585 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_{18}H_{34}(C_2H_3O)_2O_4$
C	66,40	66,79	66,00 %
H	10,05	10,21	10,00 „

Der bei der Analyse erhaltene kleine Ueberschuss an Kohlenstoff wurde wahrscheinlich durch die Beimischung geringer Mengen des Anhydrids bedingt, welches bei der Reaction aus der Dioxystearinsäure unter der wasserentziehenden Einwirkung des Essigsäureanhydrids entstanden war.

Die Bestimmung der Zahl der Acetylradicale in dieser Verbindung wurde auf folgende Weise ausgeführt. Das Acetylderivat wurde in einer kleinen Menge Alkohols aufgelöst, und eine wässrige Lösung von Aetzbaryt, von dem $2^1/_2$ mal mehr, als berechnet, genommen war, dazu gegossen. Dieses Gemisch wurde ca. 6 Stunden lang bis zum Sieden erhitzt, sodann die Flüssigkeit vom Niederschlag abfiltrirt; nachdem der letztere gut mit Wasser gewaschen, und schliesslich das Filtrat mit CO_2 behandelt war, um den Ueberschuss von Aetzbaryt zu beseitigen, wurde das Filtrat mit H_2SO_4 gefällt, das $BaSO_4$ gewogen, und aus dessen Gewicht die Anzahl der Acetylradicale berechnet.

Der obige, gut ausgewaschene Niederschlag, welcher dioxystearinsaures Baryum enthielt, wurde sorgfältig gesammelt und mit verdünnter Salzsäure gekocht. Die freigewordene Dioxystearinsäure wurde auf einem abgewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 110° bis 120° gewogen. Das Resultat der eben beschriebenen Bestimmung war folgendes:

2,0860 Grm. des Acetylderivats gaben 1,7355 Grm. der Dioxystearinsäure und 1,0145 Grm. $BaSO_4$, was 0,37445 Grm. C_2H_3O entspricht.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_{18}H_{34}(C_2H_3O)_2O_4$;	für: $C_{18}H_{35}(C_2H_3O)O_4$
C_2H_3O	17,95	21,50	12,01 %
$C_{18}H_{36}O_4$	83,19	79,00	88,27 „

Aus dieser Bestimmung konnte man schliessen, dass in dem Acetylderivate noch freie Dioxystearinsäure vorhanden sei, welche unter den Reactionsbedingungen nicht in ihr Acetylderivat verwandelt worden war, doch unterlag es zugleich keinem Zweifel, dass die untersuchte Verbindung ein zweifach acetylirtes Derivat darstelle.

Zur Darstellung des reinen Acetylderivats wurde das Gemisch der Dioxystearinsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 10 Stunden lang auf 150° in einem zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Das hier erhaltene Acetylderivat wurde ebenso wie im ersten Versuche gereinigt. Die Analysen gaben, wie beim ersten Versuche, einen geringen Ueberschuss an Kohlenstoff; dieser Ueberschuss wurde wahrscheinlich gleichfalls durch Beimischung kleiner Mengen von irgend einem Anhydrid bedingt.

Die Bestimmung der Acetylradicale in der auf's Neue erhaltenen Verbindung wurde ganz ebenso wie im ersten Falle ausgeführt. Das Resultat dieser Bestimmung war folgendes:

1. 2,3700 Grm. der Substanz gaben 1,9035 Grm. $C_{18}H_{36}O_4$ und 1,2850 Gam. $BaSO_4$.

2. 2,4005 Grm. der Substanz gaben 1,9140 Grm. $C_{18}H_{36}O_4$ und 1,2975 Grm. $BaSO_4$.

Daraus berechnet sich im ersten Versuche 0,47429 Grm. C_2H_3O und im zweiten Versuche 0,47890 Grm. C_2H_3O.

	Gefunden:	
	1.	2.
C_2H_3O	20,01	19,95 %
$C_{18}H_{36}O_4$	80,32	79,73 „

	Berechnet	
	für: $C_{18}H_{34}(C_2H_3O)_2O_4$;	für: $C_{18}H_{35}(C_2H_3O)O_4$
C_2H_3O	21,05	12,01 %
$C_{18}H_{36}O_4$	79,00	88,27 „

Auf Grund dieser Daten kann man schliessen, dass die untersuchte Verbindung einen Zweifachessigäther der Dioxystearinsäure vorstellt und dass folglich in der Constitution der letzteren zwei alkoholische Hydroxyle fungiren.

Oxydation der Dioxystearinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Alex. Saytzeff

hat gezeigt[1]), dass bei der Darstellung der Dioxystearinsäure durch Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung sich in grösseren oder kleineren Mengen gesättigte ein- und zweibasische Säuren bilden. Darum war es wichtig zu erfahren, ob diese letzteren Produkte der Oxydation unmittelbar aus der Oelsäure entstehen, oder aber Produkte der weiteren Oxydation der schon gebildeten Dioxystearinsäure vorstellen. Um darüber nun ins Klare zu kommen, wurde eine Oxydation der Dioxystearinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung vorgenommen

Zur Oxydation wurden auf 30 Grm. der Dioxystearinsäure 30 Grm. Kaliumpermanganat und 12 Grm. Aetzkali genommen. Nachdem das Aetzkali in 500 Grm. Wasser aufgelöst war, wurde in diese alkalische Lösung die Dioxystearinsäure gebracht; das Kaliumpermanganat, in 1000 Grm. Wasser aufgelöst, wurde in geringen Mengen zur ersteren Lösung unter fortwährendem Umschütteln und Abkühlen zugefügt. Beim Zugiessen entfärbte sich das Chamäleon ziemlich rasch, und es setzte sich dabei Braunstein ab. Nachdem alles Kaliumpermanganat hinzugefügt war, wurde das Gemisch 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen und danach einige Zeit bis zum Sieden erwärmt. Der Niederschlag wurde von der wässrigen Flüssigkeit abfiltrirt und gut mit heissem Wasser ausgewaschen. Zum Filtrat, welches mit dem Waschwasser vereinigt und bis auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt wurde, gab man verdünnte Schwefelsäure. Der dabei ausgeschiedene reichliche, flockige Niederschlag wurde gut mit Wasser ausgewaschen und danach getrocknet. In diesem Niederschlage war eine bedeutende Menge unangegriffen gebliebener Dioxystearinsäure vorhanden; um diese von den übrigen Säuren zu trennen, wurde der Niederschlag mit Aether behandelt, wobei der grösste Theil der Dioxystearinsäure, in Folge ihrer geringen Löslichkeit in Aether, im Rückstande blieb. Es wurden auf solche Weise 10 Grm. Dioxystearinsäure zurückgewonnen. Nach Abdestilliren des Aethers aus der von der Dioxystearinsäure abfiltrirten Aetherlösung, wurde noch eine kleine Menge der letzteren erhalten, welche von einer flüssigen fetten Säure durchdrungen war. Diese

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 314—315.

fette Säure wurde von der Dioxystearinsäure durch Destillation mit Wasserdampf und Extrahiren aus dem Destillate mit Aether getrennt.

Die wässrige Flüssigkeit, die nach dem Zersetzen der Produkte mit Schwefelsäure und dem Abfiltriren des flockigen Niederschlages zurückblieb, wurde der Destillation unterworfen. Das saure Destillat wurde mit Soda gesättigt, stark eingedampft, mit Schwefelsäure zersetzt und schliesslich mit Aether behandelt, um die ausgeschiedene ölige Säure auszuziehen. Die jetzt erhaltenen flüchtigen fetten Säuren wurden zu den Säuren hinzugefügt, welche von der Dioxystearinsäure getrennt waren. Nach dem Abdestilliren der wässrigen Flüssigkeit schieden sich aus dem erhaltenen Rückstande beim Abkühlen ziemlich viel feste Säuren aus, die von dem flüssigen Theile abfiltrirt wurden.

Bei der Untersuchung der auf die eben beschriebene Weise getrennten Säuren wurden folgende Resultate erhalten.

Bei der fractionirten Destillation der flüssigen fetten Säuren wurde gefunden, dass sie beinahe vollständig bei 230° bis 240° überdestillirten; diese Fraction erstarrte beim Erkalten in weissen, langen Nadeln. Diese Eigenschaften wiesen schon darauf hin, das hier wahrscheinlich die Caprylsäure (Octylsäure), die bei 236° bis 237° siedet und beim Erkalten als eine krystallinische Masse erstarrt, welche bei 16° bis 17° schmilzt, vorhanden sei. Eine eingehendere Untersuchung der erhaltenen Säure wurde an einigen nachstehend beschriebenen Salzen ausgeführt.

Das Natriumsalz wurde durch Sättigen der Säure mit Soda und Umkrystallisiren aus Alkohol dargestellt.

0,3015 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1260 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{15}NaO_2$:
Na	13,58	13,85 %.

Das Baryumsalz wurde durch Sättigen der Säure mit $BaCO_3$ erhalten. Es krystallisirte in Tafeln und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0,2590 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1390 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,1390 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0745 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$(C_8H_{15}O_2)_2Ba$:
Ba	31,56	31,51	32,38 %

Das Silbersalz wurde durch Fällen des Baryumsalzes mit salpetersaurem Silber hergestellt. Da die Analyse des Baryumsalzes einen etwas geringen Gehalt an Baryum gab, was auf die Beimischung einer kohlenstoffreicheren Säure hinwies, so wurde bei der Darstellung des Silbersalzes die fractionirte Fällung angewandt. Zur Auflösung des Baryumsalzes wurde zunächst die Hälfte des salpetersauren Silbers, welches zum Fällen des ganzen Baryumsalzes nöthig war, hinzugefügt, danach wurde das ausgefallene Silbersalz abfiltrirt, und das Filtrat wiederum, jedoch nun vollständig, gefällt. Die Analyse dieser beiden Ausscheidungen ergab folgendes:

1. Ausscheidung: 0,1950 Grm. des Salzes gaben 0,0810 Grm. Silber.
2. Ausscheidung: 0,1560 Grm. des Salzes gaben 0,0670 Grm. Silber.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_9H_{17}O_2Ag$	$C_8H_{15}O_2Ag$
Ag	41,54	42,95	40,75	43,02 %.

Um die bei der Oxydation erhaltenen festen Säuren von einander zu trennen, wurden sie geschmolzen, in ein feines Pulver zerrieben und mit Aether behandelt.

Die vom Aether nicht aufgelöste Säure, aus Wasser umkrystallisirt, schmolz bei 138° bis 140° und gab bei der Analyse Resultate, die der Zusammensetzung der Korksäure entsprachen.

1. 0,1295 Grm. der Substanz gaben 0,2630 Grm. CO_2 und 0,1045 Grm. H_2O.
2. 0,1380 Grm. der Substanz gaben 0,2780 Grm. CO_2 und 0,1000 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_8H_{14}O_4$
C	55,38	54,94	55,17 %
H	8,96	8,06	8,05 „

Das Natriumsalz wurde durch Sättigen der Säure mit Soda und Umkrystallisiren aus Alkohol dargestellt.

0,3900 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2515 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{12}O_4Na_2$:
Na	20,89	21,10 %.

Das Baryumsalz wurde durch Sättigen der Säure mit $BaCO_3$ erhalten. Es krystallisirte in Täfelchen und ergab bei der Analyse folgendes:

1. 0,2950 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2195 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,2670 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1995 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_8H_{12}O_4Ba$
Ba	43,75	43,96	44,33 %.

Die in Aether lösliche Säure wurde erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether und Wasser rein erhalten. Aus dem letzteren krystallisirt sie in glänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 105° bis 106° lag. Diese Eigenschaften deuteten auf Azelainsäure hin, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

1. 0,1480 Grm. der Substanz gaben 0,3110 Grm. CO_2 und 0,1155 Grm. H_2O.
2. 0,2010 Grm. der Substanz gaben 0,4250 Grm. CO_2 und 0,1500 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C_9H_{16}O_4$
C	57,31	57,66	57,44 %
H	8,67	8,29	8,51 „

Das Silbersalz wurde durch Fällen der Säure mit salpetersaurem Silber erhalten. Der weisse, flockige Niederschlag des Salzes, im Exsiccator getrocknet, ergab bei der Analyse folgende Resultate:

0,0940 Grm. des Salzes gaben 0,0505 Grm. Silber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{14}O_4Ag_2$:
Ag	53,72	53,74 %.

Die obigen Resultate zeigen also, dass bei der Oxydation der Dioxystearinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung hauptsächlich Capryl-, Kork- und Azelaïnsäure entstehen; folglich müssen diese Substanzen, die bei der Darstellung der Dioxystearinsäure sich bilden, wenigstens theilweise als Produkte der weiteren Oxydation dieser letzteren Säure angesehen werden.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XXXVI. Ueber das o-p-Dinitrophenyl-phenylhydrazin, Dinitroso- und Nitro-nitrosoazobenzol;

von

C. Willgerodt und B. Hermann.

1. Das o-p-Dinitrophenyl-phenylhydrazin, über welches der eine von uns in Gemeinschaft mit Ferko[1]) im Jahre 1888 berichtete, bildet sich auch, wie wir neuerdings gefunden haben, wenn man die alkoholischen Lösungen von 1 Mol. *α*-Dinitrochlorbenzol und 2 Mol. Phenylhydrazin in der Wärme auf einander einwirken lässt. Nach Vereinigung der Lösungen darf indessen nur bis zum einmaligen Aufkochen erhitzt werden, weil sonst schon theilweise Umsetzung des sich bildenden Dinitrophenyl-phenylhydrazins in Dinitrosoazobenzol erfolgt. Nach vollzogener Reaction versetze man die alkoholische Lösung mit verdünnter Salzsäure und fälle mit derselben das vorhandene Dinitrophenyl-phenylhydrazin aus. Durch Abfiltriren und Auswaschen des rothgelben Niederschlages mit Wasser entferne man das salzsaure Phenylhydrazin und krystallisire schliesslich das hinterbleibende Dinitrohydrazobenzol aus heissem Alkohol um. Wir betonen aber auch hier wiederum, dass ein längeres Aufkochen durchaus vermieden werden muss; es ist auch gut, wenn man die Mutterlaugen von den sich ausscheidenden Krystallen öfters abgiesst, damit man ein reines Produkt erhalte, dessen Schmelzpunkt bei 120° liegt.

2. Dinitrosoazobenzol, $C_6H_5.\underset{1}{N_2}.C_6H_3\underset{2}{N}O\underset{4}{N}O$, lässt sich auf verschiedenen Wegen aus dem dinitrirten Hydrazin gewinnen.

Erste Darstellungsweise. Man koche das Dinitrohydrazobenzol eine längere Zeit mit Alkohol am Rückflusskühler.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **37**, 350.

Nach 12 Stunden ist die Reaction vollendet, die Dinitroverbindung ist total verschwunden, sie ist, wenn man die empirische Formel der entstandenen Hauptsubstanz so deuten darf, in Dinitrosoazobenzol übergegangen. Das Dinitrophenyl-phenylhydrazin wird somit in zweifacher Weise reducirt: 1. durch die beiden noch vorhandenen Hydrazinwasserstoffatome, 2. durch den Alkohol, der zu Aldehyd oxydirt wird. Die sich vollziehende Umsetzung kann durch folgende Gleichung klargelegt werden:

$$\begin{array}{l} H_5C_6-N-N-C_6H_3NO \quad NO + O.HC.CH_3 \\ \boxed{H\ H \qquad O}\ \boxed{O \quad H\ H} \end{array}$$

$$= H_5C_6-N = N-C_6H_3(NO)_2 + H_3C.CHO + 2H_2O.$$

Das auf diesem Wege gewonnene Rohdinitrosoazobenzol bildet braune Nädelchen vom Schmelzpunkt 175°; durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol oder aus heissem Wasser wird die Farbe der Substanz weit lichter, und der Schmelzpunkt erhöht sich auf 178°.

Zweite Darstellungsweise. Weit rascher bildet sich das Dinitrosoazobenzol, wenn man seine Muttersubstanz mit Alkohol in Röhren einschliesst und auf 120° erhitzt; in diesem Falle ist die Reaction schon nach 2 bis 3 Stunden vollzogen, und die Ausbeute an Dinitrosoazobenzol ist eine bessere als die bei der ersten Darstellungsmethode; die Farbe des erzielten Produktes dagegen ist dunkler.

Analysen der durch Umkrystallisiren gereinigten, bei 178° schmelzenden Substanz:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{12}H_8N_4O_2$:
C	1) 60,50 %	60,00 %
	2) 59,74 „	
H	3,94 „	3,33 „
N	23,32 „	23,33 „

Ein mit dem Dinitrosoazobenzol angestellter Sublimationsversuch ergab, dass dasselbe bei ungefähr 140° anfängt zu sublimiren. Durch Vollziehung dieser Operation gewinnt man die Verbindung in hellen, fast weissen Nadeln, der Schmelzpunkt bleibt aber unverändert 178°. Eine Analyse des Sublimates ergab die folgenden Daten:

	Gefunden:
C	59,96 %
H	2,65 „

Die geringe Wasserstoffprocentzahl rührt von einem kleinen Wasserverlust her.

Dritte Darstellungsweise. Weiter wurde constatirt, dass das Dinitrosoazobenzol entsteht, wenn man salzsaures Phenylhydrazin in alkoholisch-wässriger Lösung mit Aetzalkalien oder auch kohlensauren Alkalien versetzt und darauf eine alkoholische Lösung von α-Dinitrochlorbenzol hinzugefügt. Selbst beim Stehenlassen dieses Gemisches bei gewöhnlicher Temperatur wurde nicht Dinitrophenyl-phenylhydrazin, sondern stets das Dinitrosoazobenzol gewonnen.

3. Nitronitrosoazobenzol. Kocht man α-Dinitrohydrazobenzol mit Eisessig, so bildet sich nach der Gleichung:

$$H_5C_6—\underset{H}{N}—\underset{H}{N}—C_6H_3NONO_2 = H_2O + \underset{O}{}$$

$$H_5C_6—N=N—C_6H_3(NO)(NO_2)$$

Nitronitrosoazobenzol, eine Verbindung, die der eine von uns schon vor Jahren mit Ferko unter Händen hatte; dieselbe ist zu jener Zeit aus dem Grunde nicht erkannt, weil Dinitrosoazobenzol und Nitronitrosoazobenzol fast denselben Schmelzpunkt haben. Die diesbezüglichen, im Jahre 1888 veröffentlichten Analysen[1]) können nur mit einer Substanz ausgeführt worden sein, die durch Kochen mit Alkohol von dem Dinitrophenylhydrazin derivirte.

Das Nitro-nitrosoazobenzol krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 175°. Durch Umkrystallisiren der reinen Verbindung aus Eisessig, sowie aus heissem Wasser wird der Schmelzpunkt nicht erhöht; ausserdem unterscheidet sich dieses Nitro-nitrosoprodukt von der Dinitroverbindung durch den Schmelzpunkt des entstehenden Sublimates, derselbe fällt bis auf 160°.

Analysen des reinen, bei 175° schmelzenden Nitronitrosoazobenzols:

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 353.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,25	56,43 %
H	3,12	3,42 „
N	21,88	22,13 „

Beim Kochen mit wässriger Kalilauge wird das Nitro-nitrosoazobenzol umgesetzt, man erhält ein schön krystallisirendes Phenol von höherem Schmelzpunkte. Da bei der Bildung dieses Körpers kein Ammoniak entweicht, so scheint der ganze Stamm der Muttersubstanz im neuen Derivate zu verbleiben; hierfür spricht auch eine mit demselben ausgeführte Verbrennung.

Am Schlusse dieser Abhandlung theilen wir noch mit, dass sich sowohl das Dinitroso-, sowie auch das Nitro-nitroso-azobenzol in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Leichtigkeit auflösen; wir dürfen somit die Hoffnung hegen, dass sich die Molekulargrössen dieser Verbindungen mit Hülfe der Raoult'schen Methode festellen lassen werden. Die Kenntniss dieser Grössen wird zur Aufklärung der Constitution dieser Substanzen wesentlich beitragen. Da weder das Dinitroso- noch das Nitro-nitroso-azobenzol mit Phenol und conc. Schwefelsäure die Nitrosoreaction giebt, so können diese Verbindungen so lange als Polymere derselben angesehen werden, bis durch die Bestimmung der Molekulargrössen erwiesen wird, dass dies nicht der Fall ist.

Die Fortsetzung dieser Arbeit behalten wir uns vor.

Freiburg i. B., den 8. August 1889.

Ueber die Orthobromparatoluylsäure und die Chlornitroparatoluylsäure;

von

M. Fileti und **F. Crosa.**

In einer letzthin veröffentlichten Mittheilung von Claus und Kunath (Bd. 39, S. 485 dieses Journals) wurde gesagt, dass die Orthobromparatoluylsäure bis jetzt noch nicht gekannt war; die Verfasser haben dieselbe nach der Sandmeyer'schen Methode bereitet.

Wir hatten sie jedoch schon im vergangenen Jahre erhalten[1]) durch Zersetzung der Diazoamidobromtoluylsäure mit Alkohol; aber wegen der geringen Quantität haben wir keine Salze dargestellt, sondern uns darauf beschränkt, sie zu analysiren und die Eigenschaften anzugeben (Schmelzp. 140°—141°).

Wir hatten dabei auch bemerkt[2]), dass die bei 160° schmelzende Substanz, welche von Kelbe und Koschnitzky[3]) durch Oxydation eines Bromcymols gewonnen und von denselben für Orthobromparatoluylsäure gehalten war, nichts als unreine Metabromparatoluylsäure (Schmelp. 203°–204°) oder Bromnitrotoluylsäure (Schmelzp. 190°—200°) sein konnte, je nach der Structur des Bromcymols, welches die Verfasser unter Händen hatten.

Bezüglich der Chlornitrotoluylsäure, mit der Claus und Davidsen sich beschäftigten (Bd. 39, S. 494 dieses Journals) müssen wir bemerken, dass der Schmelzpunkt von uns in der ausführlichen Abhandlung zu 180°—181° angegeben ist[4]) und dass derselbe in dem Referat der Berichte[5]) durch Druckfehler auf 180°—190° angegeben wurde. In dem Baryumsalz haben wir 10,01 und 10,16 H_2O und 21,33 und 21,48 Ba gefunden, welche Zahlen wirklich $3^1/_2$ H_2O ergeben. (Berechnet: H_2O 10,01 und Ba 21,78 %.)

Turin, den 10. Juli 1889.

---

[1]) Gazz. chim. 18, 310, (1888).
[2]) Das. 18, 311 u. 16, 294, (Note).
[3]) Ber. 19, 1730.
[4]) Gazz. chim. 18, 312.
[5]) Ber. 22, Ref. 236.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XXXVII. Untersuchungen über den Einfluss von Natur und Stellung gewisser Atome und Atomgruppen im Benzolkern auf die Ersetzbarkeit des Chinon-Sauerstoffs durch die Isonitroso-Gruppe;

von

Fr. Kehrmann.

In einer früheren Abhandlung[1]) ist gezeigt worden, dass der Chinon-Sauerstoff in halogen- und alkylsubstituirten p-Chinonen durch Behandeln mit salzsaurem Hydroxylamin nur dann durch N—O—H ersetzt werden kann, wenn sich in Orthostellung zur C=O-Gruppe mindestens eine C—H-Gruppe befindet.

Um den Geltungsbereich der erkannten Regelmässigkeit zu erfahren, bedurfte es der experimentellen Beantwortung folgender beiden Hauptfragen:

I. Macht sich der Einfluss von Halogen oder Alkyl immer oder nur in vielen Fällen bemerkbar?

II. Bis zu welchem Grade kann der gleiche Einfluss auch von anderen Atomen oder Atomgruppen ausgeübt werden?

Betreffs Frage I hat die Ausdehnung meiner Versuche auf weitere Repräsentanten der halogenirten und alkylirten p-Chinone bis jetzt keine Ausnahme[2]) von der ausgesprochenen Regel auffinden lassen. Die einschlägigen Thatsachen sind zum Theil in bereits mitgetheilten Arbeiten des Verf. und anderer Fachgenossen niedergelegt, zum Theil als Bestandtheile noch nicht abgeschlossener Dissertationsarbeiten an anderer Stelle ausführlich mitzutheilen. Im Folgenden soll eine über-

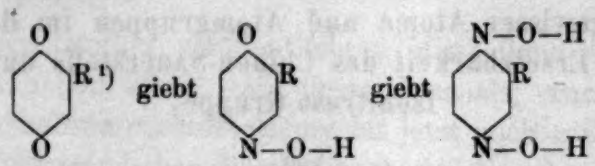
---

[1]) Ber. 21, 3315.

[2]) Allenfalls könnte man das von Goldschmidt, Ber. 16, 2178 beschriebene Anthrachinonoxim als Ausnahme gelten lassen, jedoch verhält sich bekanntlich Anthrachinon in mancher Beziehung verschieden von den übrigen p-Chinonen.

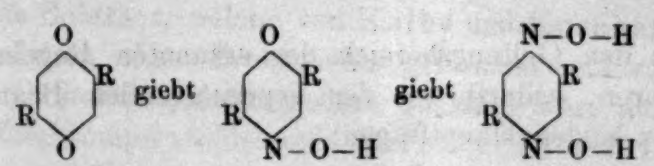
sichtliche Zusammenstellung der bisher untersuchten Fälle gegeben werden.

1. Monosubstituirte-p-Chinone geben Monoxime und Dioxime, und zwar ist in den Monoximen das durch den Substituenten am wenigsten beeinflusste Sauerstoffatom durch N—O—H ersetzt.

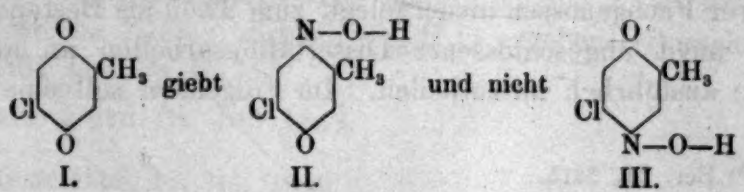


Untersucht sind die Monohalogenbenzochinone[1]) und Toluchinon.[2])

2. Para-disubstituirte-p-Chinone geben Monoxime und Dioxime. Sind die Substituenten gleich, wie in den p-dihalogen-Chinonen und dem p-Xylochinon, so ist es gleichgültig, welches der beiden Sauerstoffatome zuerst ersetzt wird, da in diesem Falle nur ein Mono- und Dioxim möglich ist.



Sind jedoch die beiden Substituenten verschieden, wie z. B. bei den p-Halogen-Toluchinonen, so zeigt sich die interessante Thatsache, „dass der neben dem positiven Methyl stehende Sauerstoff bei weitem reactionsfähiger ist, als der neben dem Halogen befindliche". Wie nämlich Hr. E. Fürst nachgewiesen hat, bildet das p-Chlor-Toluchinon nur ein Monoxim und dieses besitzt nachgewiesenermassen die Formel II, da es durch Oxydations- und Reductionsmittel in Derivate des Metakresols übergeführt wird.

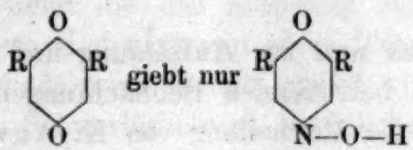


I. II. III.

[1]) Ber. **21**, 3315.
[2]) Nietzki u. Guitermann, das. S. 428.

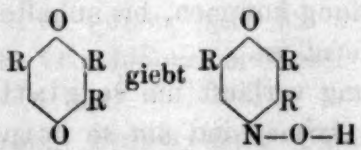
Untersucht sind die p-Dihalogen-Chinone mit einem Halogen, nämlich das Cl- und Br-Derivat[1]), die beiden p-Halogen-Toluchinone[2]) mit Cl und Br und das p-Xylochinon.[3])

3. Meta-disubstituirte Chinone geben nur Monoxime und zwar reagirt regelmässig nur das von dem Substituenten weniger beeinflusste O-Atom.



Untersucht sind die m-Dihalogenbenzochinone[4]), und die m-Halogen-Toluchinone.[5])

4. Trisubstituirte Chinone geben ebenfalls nur Monoxime und zwar um so leichter und glatter, je mehr Alkylreste und je weniger Halogenatome im Molekül sind. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, die Monoxime der Trihalogen-Chinone zu fassen, die Meta-Dihalogen-Toluchinone geben zwar leicht Oxime, jedoch sind dieselben wenig beständig, während die Monohalogen-Thymochinone sich ausserordentlich leicht und glatt oximiren lassen.



Untersucht sind „Trichlor- und Tribrombenzochinon[6]), m-Dibrom- und m-Dijod-Toluchinon[7]), o-(Methyl)-brom[7])- und o-(Methyl)-jod-Thymochinon.[8])“

5. Tetrasubstituirte Chinone[9]) werden nicht oximirt.

---

[1]) Ber. 21, 3315.
[2]) E. Fürst, Dissertation.
[3]) F. Sutkowski, Ber. 20, 977.
[4]) Ber. 21, 3315.
[5]) Dies. Journ. [2] 39, 399 u. Fr. Mussmann, unveröffentlichte Beobachtung.
[6]) Ber. 21, 3315.
[7]) Unveröffentlichte Beobachtung.
[8]) Dies. Journ. [2] 39, 395.
[9]) Ber. 21, 3315.

Untersucht sind „Chloranil und Bromanil, Dichlor- und Dibrom-α-naphtochinon, Dichlorthymochinon und Dichlor-m-xylochinon."

Die Allgemeingültigkeit der ausgesprochenen Gesetzmässigkeit für halogenirte und alkylirte p-Chinone scheint demnach erwiesen, soll jedoch noch an weiteren Beispielen geprüft werden.

Ehe ich mich nun zur Aufzählung und Besprechung der die zweite Frage betreffenden Beobachtungen wende, will ich im Hinblick auf die Mittheilung von K. Auwers[1]) „zur Darstellung der Oxime" einige Bemerkungen über die Bedingungen vorausschicken, welche nach meiner Erfahrung bei der Darstellung von Chinonoximen einzuhalten sind.

Da hydroxylfreie Chinone fast ausnahmslos durch Alkalien verändert werden, bisweilen unter Bildung von Oxychinonen, so kann die Darstellung ihrer Oxime nur in saurer oder neutraler Lösung statt haben; da ferner die Monoxime der p-Chinone, also die p-Nitrosophenole, durch alkalisches NH_2—O—H unter Stickstoffentwicklung in andere Substanzen verwandelt werden (mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin), so darf bei der Reinigung der Monoxime nicht eher Alkali zur Verwendung kommen, bis anhaftendes überschüssiges Hydroxylamin entfernt ist.

Die Oximbildung verläuft um so glatter und schneller und die erzeugten Oxime sind um so reiner, je grösser der Ueberschuss des angewandten salzsauren Hydroxylamins ist.

Als allgemein anwendbare Vorschrift zur Darstellung von Monoximen hydroxylfreier Parachinone kann folgende gelten. Das Chinon wird in kaltem oder erwärmtem Alkohol gelöst, und diese Lösung abgekühlt, andererseits wird die 3—4fache Menge der Theorie an salzsaurem Hydroxylamin in ganz wenig Wasser gelöst, mit dem doppelten Volum Alkohol vermischt, und unter Schütteln auf einmal zur alkoholischen Chinonlösung oder Suspension gegeben. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen in der Kälte wird auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt (tritt hierbei Dunkelfärbung ein, so darf dies nicht geschehen), und die nöthigenfalls filtrirte alkoholische Lösung in flacher

[1]) Ber. 22, 604.

Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Bei Darstellung der Oxime der Halogenbenzochinone hat nur diese Methode zum Ziele geführt. Unter den angegebenen Bedingungen tritt selbst bei Gegenwart von überschüssigem Hydroxylamin kaum Bildung von Dioxim ein.

Letztere bilden sich jedoch in den möglichen Fällen in grosser Menge, wenn die das Monoxim enthaltende Lösung mit viel salzsaurem Hydroxylamin einige Tage unter Rückfluss auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt wird, und scheiden sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol meistens schon während des Siedens körnig-krystallinisch aus.

Ueber Oximirung hydroxylirter p-Chinone läst sich kaum etwas allgemeines angeben; werden dieselben für sich allein durch Alkali nicht verändert, so gelingt bisweilen die Darstellung in alkalischer Lösung ausnehmend glatt, und zwar selbst in solchen Fällen, wo Operiren in saurer Lösung nicht zum Ziele führt. In anderen Fällen gilt das Gegentheil.

II.

Um den Einfluss anderer Atome und Gruppen auf die Oximbildung kennen zu lernen, habe ich zunächst die ziemlich zahlreich bekannten Oxychinone in dieser Hinsicht zu untersuchen begonnen.

Ueber Oximirung hydroxylirter Chinone liegen bereits einige Beobachtungen vor. J. U. Nef[1]) konnte von der Nitranilsäure kein Oxim, sondern nur ein Hydroxylaminsalz erhalten, und spricht bei dieser Gelegenheit die Vermuthung aus, dass der von A. Hantzsch und Zeckendorf[2]) als Dioxim des Dioxychinondicarbonsäureäthers beschriebene Körper ebenfalls wohl nur ein Hydroxylaminsalz sei. In der That hat Hantzsch[3]) kürzlich gelegentlich einer Wiederholung der Versuche von Zeckendorf diese Vermuthung bestätigt gefunden. R. Nietzki und Fr. Schmidt[4]) beobachteten, dass das von ihnen dargestellte p-Dioxychinon mit Leichtigkeit durch salzsaures Hydroxylamin in ein Dioxim übergeführt wird.

[1]) Am. Chem. J. 11, 17.
[2]) Ber. 20, 2796. [3]) Das. 22, 1288. [4]) Das. 21, 2374.

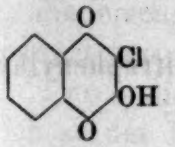
v. Kostanecki[1]) hat in Verfolgung seiner Versuche über beizenziehende Farbstoffe das β-Oxy-α-naphtochinon, die sogenannte Naphtalinsäure, sowie die leicht aus β-Dichlor-α-naphtochinon erhältliche Chlornaphtalinsäure auf Oximbildung geprüft und gefunden, dass sich beide Substanzen durch alkalisches Hydroxylamin leicht in Monoxime überführen lassen. Später werde ich Gelegenheit nehmen, auf einige der angeführten Thatsachen zurückzukommen, nachdem das Beobachtungsmaterial durch Anführung meiner Versuche vervollständigt ist.

Die Anilsäuren und verwandte Chinone reagiren weder in saurer noch in alkalischer Lösung unter Oximbildung. Es ist mir auf keine Weise gelungen, aus Chloranilsäure, Bromanilsäure, Chlor-bromanilsäure, Nitranilsäure, Chlornitro-p-dioxychinon[2]), Methylnitroparadioxychinon[3]), Diacetamido-p-dioxychinon[4]) Oxime darzustellen. Vermischt man die Lösungen der Alkalisalze dieser Chinone mit salzsaurem Hydroxylamin, so bilden sich bei genügender Concentration schwer lösliche krystallinische Niederschläge, welche nichts anderes als die Hydroxylaminsalze der Chinone sind, und auch bei längerem Stehen oder Kochen mit überschüssigem Hydroxylaminsalz nicht in Oxime übergehen. Der Nachweis, dass Salze und keine Oxime vorliegen, kann durch Behandeln der Niederschläge mit verdünnter Salzsäure leicht geführt werden, indem schon in der Kälte die betreffenden Chinone freigemacht und an ihren Eigenschaften erkannt werden können.

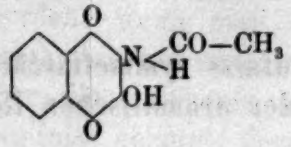
Schon vor einiger Zeit[5]) hatte ich vergeblich versucht, ein Oxim des Tetroxychinons darzustellen. Dasselbe Resultat gab ein erneuter Versuch. In alkalischer Lösung wird Tetroxychinon in der Kälte nicht verändert, während in der Wärme und in saurer Lösung sehr schnell eine tief greifende Zersetzung und Blausäurebildung eintritt.

Endlich habe ich einige Oxynaphtochinone auf Oximbildung geprüft, nämlich Chloroxy-α-naphtochinon I, Acetamidooxynaphtochinon[6]) II und Amidooxynaphtochinon III.

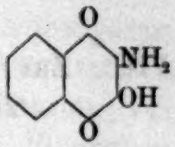
[1]) Ber. 22, 1342.
[2]) Dies. Journ. [2] 39, 382. [3]) Das. S. 377.
[4]) R. Nietzki u. A. W. Schmidt, Ber. 21, 1850.
[5]) Fr. Kehrmann, Dissertation, Basel 1887, S. 7.
[6]) Oscar Weichardt, Inaug.-Dissert., Freiburg 1888, S. 33.



I.



II.



III.

Vorstehende 3 Chinone geben nicht in saurer, ausnehmend glatt jedoch in alkalischer Lösung Oxime und zwar Monoxime. Besonders schön lässt sich der Vorgang der Oximirung beim Amidooxynaphtochinon III beobachten. Die tief ultramarinblau gefärbte alkalische Lösung dieses Chinons färbt sich auf Zusatz der hinreichenden Menge einer alkalischen NH_2OH-Lösung schnell violett und schliesslich intensiv blutroth. Auf Zusatz von Essigsäure fällt alsdann das Oxim als gelatinöser, gelber Niederschlag zu Boden, welcher sich in verdünnten Mineralsäuren leicht zu einer farblosen Flüssigkeit löst. Lässt man die Lösung des Oxims in alkoholischer Salzsäure an der Luft verdunsten, so krystallisirt das Salz des Oxims in langen, hellgelben Nadeln aus. Die eingehende Untersuchung dieser Substanzen und Reactionen behalte ich mir hiermit ausdrücklich vor.

Die Fähigkeit der vorstehenden drei vollständig substituirten Chinone, Oxime zu liefern, bildet bisher die einzige wirkliche oder auch vielleicht nur scheinbare Ausnahme von der sonst durchweg bestätigten Gesetzmässigkeit, so dass man fast versucht sein könnte, auf Grund dieses Verhaltens an der Richtigkeit der für diese drei Chinone gültigen Formeln zu zweifeln. Ich behalte mir vor, gelegentlich hierauf zurückzukommen.

In Zusammenfassung vorstehend angeführter Thatsachen darf daher ausgesprochen werden, dass sich die Oxychinone in ihrem Verhalten gegen salzsaures Hydroxylamin den halogenirten und alkylirten Chinonen vollkommen anschliessen, dass sich jedoch bei Anwendung alkalischen Hydroxylamins Abweichungen zeigen, welche einer eingehenden Untersuchung bedürfen.

XXXVIII. Zur Kenntniss symmetrischer Nitrophenylhydrazine der aromatischen Reihe;

von

C. Willgerodt.

Symmetrische Pikrylhydrazine lassen sich ausser der von E. Fischer gegebenen Methode auch in der Weise gewinnen, dass man 1 Mol. Pikrylchlorid und 1 Mol. des salzsauren Salzes des aromatischen Hydrazins in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zur Einwirkung bringt. Die Umsetzung der zusammentreffenden Verbindungen erfolgt unter diesen Verhältnissen nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + X{-}NH.NH_2, HCl = X.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3 + 2HCl.$$

Auf diesem Wege wurden bisher dargestellt: Pikrylphenyl-, Pikryl-o- und p-tolyl-, sowie auch das Pikryl-α-naphtyl-hydrazin.

Alle diese Hydrazine haben keinen Schmelzpunkt, sondern sie zersetzen sich beim Erhitzen. Der Zersetzungspunkt dieser Art Verbindungen kann, wie mir E. Fischer auf eine diesbezügliche Mittheilung bereits vor längerer Zeit brieflich bemerkte, verschieden ausfallen. Zum Beweise für diese richtige Anschauung theile ich mit, dass der Zersetzungspunkt des Pikrylhydrazins variirt mit der Feinheit der Substanz. Pikrylhydrazin, dargestellt in ätherischer Lösung, sieht ziegelroth aus, ist pulverförmig und zeigt einen Zersetzungspunkt von 177°; wird dasselbe aus Alkohol umkrystallisirt, so erhöht sich der Zersetzungspunkt auf 181°; pulvert man diese grösseren, weit dunkleren Krystalle, so zersetzen sie sich wieder bei 177°.

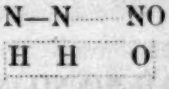
Die Wandelbarkeit der symmetrischen aromatischen Nitrophenylhydrazine in der Wärme habe ich seit dem Jahre 1886 zum Gegenstande meiner Untersuchungen gemacht, und ich stehe heute noch inmitten der Arbeit, die ich auch fortzusetzen gedenke. Ich beabsichtige festzustellen, welcher Art diejenigen Verbindungen sind, die entstehen, wenn man gedachte Hydrazine für sich in Gegenwart von Luft und Sauerstoff, sowie auch von Kohlensäure bis zu ihrer Zersetzung oder Umsetzung erhitzt, und weiter, welcher Art diejenigen Substanzen

sind, die erzeugt werden, wenn man die Nitrohydrazine in Gegenwart von Flüssigkeiten bei erhöhter Temperatur behandelt. Durch die über dieses Thema ausgeführten Versuche bin ich zu der Erkenntniss gelangt, dass die Flüssigkeiten, in deren Gegenwart man Nitrohydrazine erhitzt, auf verschiedene Weise wirken können:

1. Dieselben sind nur wärmeführende, zugleich aber auch schützende Medien; dies ist immer dann der Fall, wenn sie sich mit den Nitrohydrazinen nicht umzusetzen vermögen. Zu diesen Flüssigkeiten zählen: Wasser, wässrige Salzsäure, Benzol und höchst wahrscheinlich auch reiner Eisessig.

Liegt der Siedepunkt dieser wärmeführenden Mittel hoch genug, so vollzieht sich die Umwandlung der Nitrohydrazine bereits durch Kochen am Rückflusskühler. Bei Anwendung von Wasser, Salzsäure, sowie überhaupt bei allen denjenigen Flüssigkeiten, welche das Nitrohydrazin nicht zu lösen vermögen oder deren Siedepunkte nicht hoch liegen, vollziehe man die Reaction in zugeschmolzenen Glasröhren. Aether und Chloroform lassen sich bei gewöhnlichem Druck nicht als wärmeführende umsetzende Medien verwenden: selbst bei tagelangem Kochen des Pikrylhydrazins mit diesen Lösungsmitteln am Rückflusskühler tritt keine wahrnehmbare Veränderung desselben ein.

Die Art der Umsetzung der Nitrohydrazine in Gegenwart wärmeführender Medien kann eine mehrfache sein; die einfachste Erklärung des sich zunächst vollziehenden Processes ist und bleibt die von mir schon im Jahre 1886 gegebene: Die beiden noch vorhandenen Hydrazinwasserstoffatome reduciren eine Nitro- zur Nitrosogruppe:



Weiter ist es dann aber denkbar, dass eine solche Nitrosoazoverbindung durch weitere Reduction, veranlasst durch noch unverändertes Hydrazin, in einen Dinitroso- oder auch Azoxykörper übergeführt wird, u. s. w.

2. Die Flüssigkeiten, mit denen man die Nitrohydrazine kocht, oxydiren dieselben zu Nitroazoverbindungen; als solche Oxydationsmittel sind Chromsäurelösung, eine Lösung von

übermangansaurem Kali und verdünnte Salpetersäure etc. zu betrachten.

3. Die Flüssigkeiten, mit denen man die Nitrohydrazine kocht, spalten das gegebene Produkt: es geschieht dies durch wässrige Laugen u. s. w.

4. Die Flüssigkeiten, mit denen man die Nitrohydrazine in der Hitze behandelt, wirken als Reductionsmittel und veranlassen eine tiefer gehende Reduction als die einfach wärmeführenden Medien, vorzüglich dann, wenn eine solche durch die Anwesenheit mehrerer Nitrogruppen ermöglicht wird. Zu ihnen zählen: Aethylalkohol, Methylakohol, Ameisensäure, Aceton und unter Umständen sehr wahrscheinlich auch die Essigsäure und andere oxydirbare Substanzen.

Als Belege für diese Thatsache lasse ich nur einige Versuche hier folgen, welche mit dem Pikrylhydrazin ausgeführt worden sind. Kocht man E. Fischer's Trinitrohydrazobenzol mit Aethylalkohol am Rückflusskühler, so bildet sich unter Aldehydentwicklung nach und nach eine gelbe Substanz, die selbst nach 40stündigem Kochen mit Eisessig nicht mehr umgeändert werden kann; ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 219° bis 220°. Die kleinste empische Formel dieser Verbindung ist nach den folgenden Analysen $C_{12}H_7N_5O_4$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	50,53	50,84 %
H	2,46	2,38 „
N	24,56	24,19 „

Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass in derselben das Dinitroso-nitro-azobenzol, $H_5C_6.N{=}N.C_6H_2(NO)_2NO_2$, vorliegt, welches sich dann nach folgender Umsetzungsgleichung bilden würde:

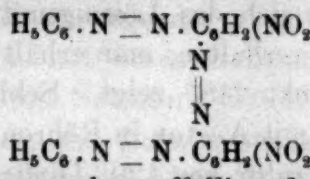
$$H_5C_6.N{-}N.C_6H_2NO(NO_2)NO + O.\overset{H}{C}.CH_3 =$$

$$\boxed{H\ H \qquad O \qquad O \qquad H\ H}$$

$$H_5C_6.N{=}N.C_6H_2(NO)_2NO_2 + 2H_2O + CH_3CHO.$$

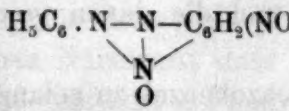
Die Raoult'sche Molekulargrössebestimmung liess sich ebenso wenig mit dieser, als auch mit derjenigen Substanz ausführen, die aus dem Pikrylhydrazin durch Kochen mit Eisessig entsteht, und deren Schmelzpunkt zwischen 249° bis 250° liegt. Beide Verbindungen krystallisiren während der Opera-

tion aus dem Eisessig fast gänzlich aus. Es ist somit immerhin noch möglich, dass der durch Kochen mit Alkohol entstehende Körper das polymere Azodinitroazobenzol der Formel:

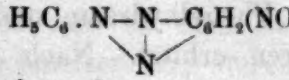


ist.

Jedenfalls ist es sehr auffällig, dass bis jetzt keine der von uns dargestellten, hierher zählenden Verbindungen die Liebermann'sche Nitrosoreaction zu liefern vermag. Die Constatirung dieser Thatsache hat mich schon lange veranlasst, Formeln zu entwerfen, die derselben auch dann nicht widersprechen, wenn die kleinsten empirischen Formeln die richtigen sind, so z. B.:



für das fragliche Dinitro-nitroso- und



für Dinitrosonitroazobenzol.

Wird Pikrylhydrazin mit Methylalkohol gekocht, so scheidet sich aus demselben schon nach mehreren Stunden ein gelbes Pulver von Dinitroso-nitroazobenzol ab.

Beim Kochen mit Ameisensäure bildet sich aus dem Trinitrohydrazobenzol unter Kohlensäureentwicklung ein Gemisch verschiedener Körper, wovon der eine, noch nicht vollkommen gereinigt, gegen 225°, ein anderer, zweimal aus Eisessig umkrystallisirt, bei 233° schmilzt. Bei der Verbrennung lieferte der letztere folgende Daten:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{12}H_7N_5O_4$:	Berechnet auf $C_{12}H_7N_5O_5$:
C	49,56	50,53	47,84 %
H	2,77	2,46	2,3 „

Dieser Versuch lehrt somit, dass die Ameisensäure, abgesehen vom Preise, ungeeignet ist für die einfache Darstellung von reinem Dinitro-nitroso-[1]) oder auch Dinitroso-nitro-azobenzol. Beachtenswerth ist übrigens die merkwürdige Uebereinstimmung der Schmelzpunkte dieser Körper mit denen der-

[1]) Ber. 1889, S. 1664.

jenigen Verbindungen, die entstehen, wenn man salzsaures Phenylhydrazin mit alkoholischer Pikrylchloridlösung kocht.[1])

Erhitzt man Pikrylhydrazin mit reinem Aceton am Rückflusskühler, so scheint sich das Lösungsmittel nur als wärmeführendes Medium zu verhalten, man erhält einen Körper, der sofort den Schmelzpunkt 248° zeigt. Schliesst man dagegen Trinitrohydrazobenzol mit Aceton in Röhren ein, so bildet sich schon bei einer Temperatur von 120° Dinitroso-nitro-azobenzol vom Schmelzp. 218°. Die Acetonmutterlauge reagirt in diesem Falle sauer, ein Beweis dafür, dass ein Theil des Acetons bei der gegebenen Temperatur zu Säuren oxydirt, und das Nitroprodukt durch dasselbe weiter reducirt worden ist. Auch auf das vermeintliche Dinitro-nitroso-azobenzol wirkt das Aceton in geschlossenem Rohr schon bei 120° ein: der Schmelzpunkt der Verbindung fällt, und die davon gewonnene Mutterlauge reagirt sauer.

Um zum Trinitrosoazobenzol zu gelangen, habe ich Pikrylhydrazin und die Nitrosonitroazobenzole mit Phenylhydrazin oder auch salzsaurem Phenylhydrazin und Alkohol auf 120° in geschlossenen Röhren erhitzt. Nach der Reaction sehen die alkoholischen Lösungen dunkelroth aus und verbreiten einen intensiven süsslichen Geruch. Mit der Untersuchung der entstandenen Körper bin ich noch beschäftigt.

5. Aromatische Nitrohydrazine werden mit organischen Basen, also mit Anilin, den Toluidinen u. s. w. für sich oder auch in alkoholischer Lösung erhitzt. Der Zweck dieser Arbeiten ist der, die Nitrohydrazine in erster Linie in Nitronitrosoazoverbindungen und diese in Polyazoverbindungen überzuführen. Kocht man z. B. Pikrylhydrazin mit Anilin am Rückflusskühler, so erhält man augenscheinlich denselben Körper, als wenn man das vermeintliche Dinitro-nitrosoazobenzol mit derselben Base behandelt.

Was nun die meine Arbeit über das Pikrylhydrazin berührende Abhandlung des Herrn Freund[2]) anbetrifft, so habe ich darüber zunächst zu bemerken, dass meine erste Publication[3])

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 357.

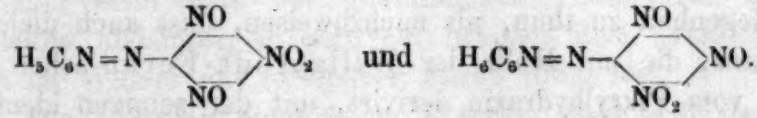
[2]) Ber. 1889, S. 1664.

[3]) Tageblatt der 59. Vers. d. Naturf. u. Aerzte zu Berlin, 7, 268 und Chemiker-Zeitung 1886, 1240.

über diesen Gegenstand vom Jahre 1886 übersehen worden ist. In derselben sprach ich denjenigen Körper, der aus dem Trinitrohydrazobenzol durch Kochen mit Salzsäure und Eisessig entsteht, auf Grund vorliegender Analysen — dieselben sind höchstwahrscheinlich mit einer Substanz ausgeführt worden, die durch Kochen mit Salzsäure erzielt wurde — als Dinitronitroso-azobenzol an; die tiefer schmelzende Verbindung, die beim Kochen des salzsauren Phenylhydrazins mit Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung entsteht, entsprach der Formel

$$C_{12}H_7N_5O_4.$$

Später wurden wir durch die vielen Verbrennungen, die wir mit der durch Kochen mit Eisessig erhaltenen, bei 247,5° schmelzenden Substanz ausführten, gezwungen, anzunehmen, dass dieselbe Dinitroso-nitroazobenzol sei, da der hohe Kohlenstoffgehalt weit eher für diese, als jene Verbindung sprach. Der von mir geführte Nachweis, dass alkoholische Lösungen von Pikrylchlorid und salzsaurem Phenylhydrazin in der Kälte das E. Fischer'sche Trinitrohydrazobenzol vom Schmelzp. 181° liefern, führten nun zu dem Schlusse: die beiden bei 247,5° und 219° schmelzenden, durch Kochen des Pikrylhydrazins mit Eisessig und Alkohol entstehenden Körper sind isomer und entsprechen den folgenden Formeln:



Durch die Resultate, die ich mit O. Mayer bei einer, der früheren analogen Arbeit über das p-Tolylhydrazin, das mit Pikrylchlorid und α-Dinitro-chlorbenzol behandelt wurde, erhalten habe, sah ich mich gezwungen, in meinen Folgerungen noch einen Schritt weiter zu gehen. Da die beiden Körper, die man aus dem p-Tolyl-dinitrohydrazobenzol beim Kochen mit Eisessig und Alkohol erhält, physikalisch verschieden sind, so können dieselben, falls ihre Isomerie bewiesen wird, nicht mehr durch eine verschiedene Stellung der Nitrosogruppen im Molekül erklärt werden. Bei der Wichtigkeit der Sache habe ich mich schon längst veranlasst gesehen, die mit Ferko ausgeführte Arbeit zu wiederholen, um sie vollständig zu klären. Durch Kochen des Pikrylhydrazins mit Eisessig habe ich einen

scheinbar reinen Körper vom Schmelzp. 249°—250° erhalten; ich habe denselben an verschiedenen Orten nach verschiedenen Methoden verbrennen lassen, und es ist wiederum viel zu viel Kohlenstoff, auf Dinitro-nitrosoazobenzol berechnet, gefunden worden. Da ich nun auch mit O. Mayer bei der Bearbeitung von Pikryl-p-tolylhydrazin dieselben Erfahrungen machen musste, so ist für mich die aufklärende Arbeit noch nicht beendigt, ich werde dieselbe vielmehr bis zu einem befriedigenden Abschlusse fortsetzen.

Herr Freund hat die Frage allerdings bereits „endgültig" entschieden, dass ein bei 248° schmelzendes, aus dem Trinitrohydrazobenzol entstehendes Präparat der Formel $C_{12}H_7N_5O_5$ entspricht. Dass dies der Fall ist mit demjenigen Produkt, welches durch Erhitzen mit Benzol entsteht, daran ist nach den gegebenen Analysen nicht zu zweifeln. Ob aber Herr Freund diejenige Verbindung, welche durch Kochen mit Eisessig entsteht, analysirt hat, das geht aus seiner Veröffentlichung nicht hervor, und gerade dies hätte derselbe betonen müssen.

Nach meiner Auffassung hatte Herr Freund, der meine und Ferko's Veröffentlichung kannte, nachdem er constatirt hatte, dass sich beim Erhitzen des Trinitrohydrazobenzols mit Benzol Dinitro-nitrosoazobenzol bildet, nichts weiter in dieser Angelegenheit zu thun, als nachzuweisen, dass auch diejenige Substanz, die mit Hülfe der Willgerodt-Ferko'schen Methode vom Pikrylhydrazin derivirt, mit der seinigen identisch ist; statt dessen legt er das Hauptgewicht darauf, klar zu legen, dass er die Wandelbarkeit des Pikrylhydrazins beim Kochen mit Eisesessig selbständig gefunden habe, und erst nach dieser Mittheilung verweist er auf unsere Arbeit.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass diese Polemik die Redaction der Ber. d. d. chem. Gesellschaft zu verantworten hat. Dieselbe wäre vermieden worden, wenn der Herr Redacteur den Herrn Freund auf meinen 1886 zu Berlin gehaltenen Vortrag, den derselbe kennen musste, verwiesen, und wenn er ihn weiter darauf aufmerksam gemacht hätte, dass es nicht statthaft ist, von anderen bereits bekannt gegebene und gekannte Darstellungsmethoden als die seinigen zu veröffentlichen.

Freiburg i. B., den 12. August 1889.

Fluorverbindungen des Vanadiums und seiner nächsten Analoga;

von

Emil Petersen.[1])

III.

Die Lösung der Vanadinsäure in Fluorwasserstoffsäure ist nicht, wie Berzelius angiebt, farblos, sondern schwach grünlich. Die Farbe rührt nicht von einer Reduction her, denn sie verschwindet weder mit Wasserstoffhyperoxyd noch durch vorhergehendes wiederholtes Abdampfen der Vanadinsäure mit Salpetersäure.[2])

Nach Berzelius giebt die Lösung durch Abdampfen unter 40° einen farblosen Rest. Ich habe jedoch stets einen gefärbten gelben oder rothbraunen Rest erhalten, selbst nach Verdunsten über concentrirter Schwefelsäure und Kalihydrat bei gewöhnlicher Temperatur. Die Lösung selbst färbt sich rothgelb, ehe die Ausscheidung des festen Stoffes beginnt, erhält jedoch beim Verdünnen wieder das ursprüngliche Aussehen. Wenn man bei gewöhnlicher Temparatur bis zur Trockne abdampft, so wird ein brauner Rest erhalten, der sich im Wasser mit rothgelber Farbe völlig löst.

Die Isolirung eines freien Fluorids lässt sich dann auf diese Weise nicht wohl durchführen. Dagegen lässt sich eine Reihe von Doppelfluoriden darstellen, von welchen unten die Salze mit Kalium und Ammonium beschrieben werden. Zur Uebersicht über diese Verbindungen mag folgendes dienen: sie können als Doppelsalze von Fluorkalium und -ammonium oder von Fluorwasserstoff-Kalium und -Ammonium mit den folgenden Vanadinfluoriden aufgefasst werden:

1. Pentafluorid VF_5*; die farblose Verbindung ist nur in stark fluorwasserstoffsaurer Flüssigkeit beständig und wird durch Trocknen an der Luft zu einer Verbindung von:

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **40**, 44 u. 193.

[2]) Vergl. auch die Angabe von Ditte (Ann. Chim. [6] **13**, 241).

2. Oxytrifluorid VOF_3; farblose, luftbeständige Salze, werden aber durch Lösen im Wasser zu einer Verbindung von:

3. Dioxyfluorid VO_2F; meist gelbe, verhältnissmässig sehr beständige Verbindungen.

Weiter giebt es Uebergangsformen zwieschen diesen, nämlich Verbindungen von:

4. Pentafluorid-Oxytrifluorid VF_5—VOF_3 und

5. Oxytrifluorid-Dioxyfluorid.*

Als letzte Stufe der Scala sind auch

6. Verbindungen des Pentoxyds mit Fluorkalium bekannt; sie sind von Ditte untersucht worden.[1])

Die Reindarstellung und Analyse dieser Verbindungen ist, namentlich für die Kaliumsalze, mit einiger Schwierigkeit verknüpft, so dass für zwei Verbindungsclassen, in der Uebersicht mit * bezeichnet, die Formel nicht ganz sichergestellt ist.

Kalium-Vanadinpentafluorid (?) und Kalium-Vanadinoxytrifluorid: $2KF, VOF_3$.

Wenn die Lösung der Vanadinsäure in Fluorwasserstoffsäure zu einer Fluorkaliumlösung gesetzt wird, so entsteht ein reichlicher, weisser, krystallinischer Niederschlag; sind die Lösungen concentrirt, und waltet die Fluorwasserstoffsäure nicht allzu sehr vor, so erstarrt das Ganze zu einem dicken Brei. Unter dem Mikroskop zeigen sich kleine, zugeschärfte, vierseitige Prismen.

Das Salz wird sogleich filtrirt (s. unten S. 274) und mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure (auf dem Saugfilter) gewaschen, bis das Durchlaufende einen Niederschlag in einer Fluorkaliumlösung hervorbringt. Durch Trocknen über concentrirter Schwefelsäure wird es vollständig verändert und nimmt eine rothbraune Farbe an; durch Trocknen an der Luft hält es sich scheinbar unverändert, verliert wohl den ursprünglichen schwachen Glanz, bewahrt aber die Krystallform und die Farbe. Jedoch geht während des Trocknens unzweifelhaft eine Veränderung vor sich. Trotz häufigem Zertheilen, war es nach fünf Tagen noch nicht ganz trocken und entwickelte

[1]) Compt. rend. **105**, 1067—1070.

während dieser Zeit, selbst wenn es zuletzt mit Wasser ausgewaschen worden war, immer Fluorwasserstoff.

Das trockne Salz verliert bei 100° noch etwas Fluorwasserstoff. Beim Glühen schmilzt es und hinterlässt vanadinsaures Kali; es verflüchtigt sich gleichzeitig etwas Vanadium.

Die Analyse wurde nach vollständigem Trocknen vorgenommen.

1. 0,576 Grm. verbrauchten 24,2 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,000500 Grm. Vanadin).

2. 0,491 Grm. verbrauchten 20,9 Ccm. Permanganat. Das Präparat war zwei Tage länger getrocknet worden.

0,421 Grm. gaben 0,325 Grm. Kaliumvanadat, die wieder 0,302 Grm. K_2SO_4 und 0,157 Grm. V_2O_5 lieferten.

0,319 Grm. gaben 37,0 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 12{,}5°$; $T_2 = 12{,}0°$; $B_1 = 756{,}3$ Mm.; $B_2 = 756{,}0$ Mm.; $S = 5{,}8$ Mm.).

		Rechnung für $2KF, VOF_3$:	Gefunden: 1.	2.	
V	51,3	21,38	21,01	21,28	20,95 %
O	16,0	6,65	—	—	
5F	95,0	39,50	—	39,21 %	
2K	78,2	32,52	—	32,20 „	
	240,5	100,00	—	—	
	$\frac{1}{2}(2K_2O, V_2O_5)$	77,13	—	77,20 „	

Die analytischen Daten entsprechen also einer Oxytrifluoridverbindung; unzweifelhaft liegt aber ursprünglich eine höher fluorirte Verbindung vor. Um dieses zu prüfen, wurde das Salz im feuchten Zustande gleich nach der Darstellung analysirt.

0,289 Grm. gaben 34,0 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 13{,}0°$; $T_2 = 13{,}5°$; $B_1 = 755{,}1$ Mm.; $B_2 = 755{,}2$ Mm.; $S = 5{,}4$ Mm.)

0,664 Grm. verbrauchten 22,0 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,005060 Grm. Vanadin).

Demnach giebt die Rechnung für das Verhältniss zwischen Fluor- und Vanadinatomen die Zahl 6,37, was nicht ganz einer Pentafluoridverbindung entspricht. Doch muss die Fluorbestimmung hier nothwendiger Weise etwas zu niedrig ausfallen, weil unvermeidlich etwas Fluorwasserstoff vor dem Beginn der Bestimmung entweicht. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass in der sauren Mutterlauge ein Pentafluoridsalz sich bildet. Dass von einer Verbindung des Pentafluorid-oxytrifluorids hier nicht die Rede sein kann, geht daraus hervor, dass diese Verbindung luftbeständig ist (s. unten).

Kalium-Vanadinpentafluorid-oxytrifluorid: $4KF, VF_5, VOF_3$.

Beim Stehen der Mutterlauge und des Waschwassers vom vorhergehenden Salze bildet sich nach einigen Stunden ein Niederschlag, dessen Aussehen ein anderes ist, als das des erst gefällten Salzes. Er ist rein weiss, ohne Glanz und setzt sich selbst nach längerer Zeit nicht zu Boden, sondern hält sich in der Flüssigkeit, die er fast vollständig ausfüllt, suspendirt. Er scheint zuweilen aus ziemlich grossen, mit blossem Auge sichtbaren Prismen zu bestehen; unter dem Mikroskop erkennt man aber, dass sie aus Büscheln von sehr vielen, ziemlich langen und äusserst feinen, biegsamen Nadeln bestehen.

Das Salz ist schwer in Fluorkaliumlösung, leicht in Wasser, noch leichter in Fluorwasserstoffsäure löslich. Es wurde mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Das Aussehen bleibt dabei ganz unverändert, und nach einigen Stunden ist kein Geruch nach Fluorwasserstoff mehr wahrnehmbar. Beim Erhitzen und Glühen verhält es sich wie das vorhergehende Salz.

1. 0,514 Grm. verbrauchten 21,0 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,005008 Grm. Vanadin).

0,387 Grm. gaben 0,287 Grm. Kaliumvanadat.

2. 0,570 Grm. verbrauchten 23,2 Ccm. Permanganat.

0,542 Grm. gaben 0,400 Grm. Kaliumvanadat, die wieder 0,380 Grm. K_2SO_4 und 0,199 Grm. V_2O_5 lieferten.

0,255 Grm. gaben 34,4 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 13{,}5°$; $T_2 = 12{,}5°$; $B_1 = 755{,}5$ Mm.; $B_2 = 756{,}5$ Mm.; $S = 6{,}0$ Mm.).

Das Salz verliert durch Glühen mit Bleioxyd nichts an Gewicht.

	Rechnung:		Gefunden:		
			1.	2.	
2V	102,6	20,40	20,46	20,38	20,63 %
O	16,0	3,18	—	—	
12F	228,0	45,33	—	45,87 %	
4K	156,4	31,09	—	31,47 „	
	503,0	100,00	—	—	
	$2K_2O, V_2O_5$	73,76	73,16	73,80 „	

Wasserstoff-Kalium-Vanadinoxytrifluorid: $HF, 3KF, 2VOF_3$.

Löst man eine der vorhergehenden Verbindungen auf dem Wasserbade in Fluorwasserstoffsäure auf, so bildet sich nach

dem Erkalten ein farbloses, schön krystallisirendes Salz. Die Mutterlauge giebt beim Verdampfen, wobei das Salz Neigung zeigt, an den Wänden der Schale emporzusteigen, Krystalle von ganz demselben Aussehen. Sie besitzen einen schönen Seideglanz und bestehen aus wohl ausgebildeten, jedoch mikroskopischen, scheinbar rectangulären, am Ende gerade abgeschnittenen Prismen.

Das Salz wurde mit nicht zu verdünnter Fluorwasserstoffsäure ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Es bleibt dabei scheinbar unverändert; doch ist während des Trocknens ein schwacher Geruch nach Fluorwasserstoff wahrnehmbar.

Das trockne Präparat verlor nur unbedeutend an Gewicht bei 100°, und das Aussehen blieb auch bei dieser Temperatur beinahe unverändert. Beim Glühen verhält es sich wie die vorhergehenden Salze.

1. 0,495 Grm. verbrauchten 22,0 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,0005110 Grm. Vanadin).

0,626 Grm. gaben 0,454 Grm. Kaliumvanadat.

2. 0,484 Grm. verbrauchten 21,6 Ccm. Permanganat.

0,520 Grm. gaben 0,380 Grm. Kaliumvanadat.

0,312 Grm. gaben 40,4 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 16,5°$; $T_2 = 17,0°$; $B_1 = 760,2$ Mm.; $B_2 = 759,2$ Mm.; $S = 5,8$ Mm.).

0,616 Grm. gaben bei directer Wasserbestimmung 0,014 Grm. Wasser.

	Rechnung:		Gefunden: 1.	2.
4V	102,6	23,16	22,71	22,80 %
2O	32,0	7,23	—	—
3K	117,3	26,48	—	—
10F	190,0	42,90	—	42,83 „
H	1,0	0,23	—	—
	442,9	100,00	—	—
V_2O_5,	$1^1/_2K_2O$	73,13	72,52	73,08 „
	$^1/_2H_2O$	2,03	—	2,24 „

Die aufgestellte Formel ist der einfachste Ausdruck für die gefundenen Quantitätsverhältnisse; doch könnte man die Verbindung auch anders auffassen.

Die Entwicklung von Fluorwasserstoff während des Trocknens deutet darauf hin, dass ursprünglich eine anders zusammengesetzte Verbindung sich bildet. Es wurden daher einige Bestimmungen mit dem noch feuchten Salze vorgenommen.

0,796 Grm. verbrauchten 29,0 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,005080 Grm. Vanadin).

0,356 Grm. gaben 39,5 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 15,5°$; $T_2 = 14,5°$; $B_1 = 756,9$ Mm.; $B_2 = 758,9$ Mm.; $S = 5,7$ Mm.).

Die Rechnung giebt demnach für das Verhältniss zwischen Fluor- und Vanadinatomen die Zahl 5,52 oder ca. $^{11}/_{2}$; es würde dies einer Verbindung von der Formel $3KF, VF_5, VOF_3$ entsprechen.

Kalium-Vanadinoxytrifluorid-dioxyfluorid.

Ohne Zweifel bilden sich bei der Einwirkung von Wasser auf das Salz, welches sich in einer Fluorkaliumlösung durch Zusatz einer Lösung des Vanadinpentoxyds in Fluorwasserstoffsäure (das vermuthete Kalium-Vanadinpentafluorid, S. 272) ausscheidet, Verbindungen von Vanadinfluoriden, deren Fluorgehalt zwischen VOF_3 und VO_2F liegt. Trotz zahlreicher Versuche ist es mir indessen nicht gelungen, eine sichere Methode zur Reindarstellung einer bestimmten Verbindung zu finden. Die analytischen Daten waren für Präparate, die scheinbar nach ganz einheitlicher Weise dargestellt waren, nicht vollkommen übereinstimmend. Nichtsdestoweniger ist es sehr wahrscheinlich, dass wirklich Verbindungen des Oxytrifluorid-dioxyfluorids und nicht Mischungen der zwei Verbindungsarten sich bilden. Die Verbindungen des Dioxyfluorids sind nämlich verhältnissmässig leicht erkennbar, sie sind gelb und besitzen deutlich ausgeprägte Krystallform, während die auf die genannte Weise entstehenden Salze farblos sind und keine deutliche Form haben.

Da die Untersuchungen zu keiner bestimmten Formel geführt haben, so gebe ich unten nur die Hauptresultate mit Uebergehung der speciellen analytischen Daten.

1. Wird das oben genannte Salz noch feucht mit nicht zu wenig Wasser von gewöhnlicher Temperatur behandelt, so vollzieht sich gleich eine deutliche Umsetzung: man erhält eine gelbe Lösung und einen weissen Rest, welcher unter dem Mikroskop nur kleine, undeutlich geformte Nadeln und keine Spur der ursprünglichen Form zeigt. Man merkt während des Trocknens gar keinen Geruch nach Fluorwasserstoff.

Die Analyse gab bei einem Versuche:

	Gefunden:	Ber. nach $3KF, VOF_3, VO_2F$:
Vanadin	25,21	25,59 %
Kalium	28,94	29,26 „
Fluor	34,16	33,18 „

Andere Präparate gaben aber einen grösseren Gehalt von Fluor, während das Verhältniss zwischen Vanadin- und Kaliumatomen zu demselben wie oben gefunden wurde, nämlich $^2/_3$. Möglicherweise bilden sich gleichzeitig geringere Mengen eines Salzes von der Formel: $3KF, 2VOF_3$.

2. Wird das ursprüngliche Salz in heissem Wasser gelöst, und die Lösung zn einer kochenden Lösung von Fluorkalium gesetzt, so scheidet sich ein voluminöser, krystallinischer, stark glänzender Niederschlag von vollkommen einheitlichem Aussehen ab, bei Anwendung concentrirter Lösungen erfüllt er die Flüssigkeit ganz. Er wurde mit Wasser (und einigen Tropfen Fluorwasserstoffsäure) ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Ein Salz von ganz demselben Aussehen erhält man durch Abdampfen einer Lösung des Pentoxyds in Fluorwasserstoffsäure und Filtriren der Lösung in eine kochende Lösung von Fluorkalium.

Auch diese Niederschläge scheinen keine constante Zusammensetzung zu haben. Das Verhältniss zwischen Vanadin- und Kaliumatomen wurde bei den Analysen immer zu $^1/_2$ gefunden; der Gehalt an Fluor war aber schwankend, meist etwas niedriger, als der, welcher einer Verbindung der Formel

$$4KF, VOF_3, VO_2F$$

zukommen würde; die erhaltenen Präparate waren alle wasserfrei.

3. Kocht man die Lösung des öfter genannten Salzes einige Minuten lang, so scheidet sich nach dem Erkalten ein Salz ab, dessen Aussehen sehr dem des vorhergehenden gleicht. Das Verhältniss zwischen Vanadin- und Kaliumatomen war hier $^2/_3$, während die Fluormenge variirte und meist etwas niedriger, als für eine Verbindung von $VOF_3—VO_2F$ lag.

Kalium-Vanadindioxyfluorid.

Die Verbindungen des Dioxyfluorids sind erheblich beständiger, als die vorher beschriebenen. Sie verlieren nichts

an Gewicht und leiden überhaupt keine Veränderung, wenn sie bis zu 100° oder noch etwas höher erwärmt werden, wie sie auch durch Lösen in Wasser auf dem Wasserbade umkrystallisirt werden können. Auch in der Farbe unterscheiden sie sich von den vorhergehenden, indem sie gelb sind. Von dieser Verbindungsclasse giebt es auch, wie von den meisten der vorhergehenden, ein Salz mit 2KF und ein Salz mit $1^1/_2$KF für jedes Atom Vanadin.

(a) $2KF, VO_2F$.

Das Salz kann auf verschiedene Weise dargestellt werden:

1. Die Lösung des Vanadinpentoxyds in Fluorwasserstoffsäure wird, auf dem Wasserbade erwärmt, mit Kalihydrat bis zu schwach saurer Reaction versetzt. Es scheiden sich schwer lösliche, weisse Salze ab; nachdem diese sich zu Boden gesetzt haben, wird die gelbe Flüssigkeit noch heiss filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Die gelbe Farbe wird beim Erkalten dunkler. Das Salz scheidet sich in ziemlich grossen, schön goldgelben Krystallen aus.

2. Der braungelbe Rest, den man erhält, wenn man die Lösung des Pentoxyds in Fluorwasserstoffsäure fast bis zur Trockne abdampft, wird wieder in Wasser gelöst und in eine heisse Lösung von Fluorkalium filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt das Salz aus.

3. Vanadinsäurehydrat löst sich in einer heissen Fluorkaliumlösung, nach Versetzen mit ein wenig Fluorwasserstoffsäure, leicht auf; nach Beseitigung der schwer löslichen, weissen Salze durch Filtriren, erhält man durch Einengen die gelben Krystalle.

Das Salz krystallisirt in strohgelben bis goldgelben, stark glänzenden, mit blossem Auge sichtbaren, sechsseitigen, am Ende gerade abgeschnittenen Prismen. Sie sind in Wasser leicht löslich. Die Farbe der Lösung ist gelb, wird durch Erhitzen heller und verschwindet ganz durch Zusatz von Säuren. Die Krystalle können über concentrirter Schwefelsäure getrocknet werden. Bei 100° verändert sich das Gewicht und Aussehen des Salzes nicht, ja, durch sehr vorsichtiges Erhitzen kann man es ohne Gewichtsverlust schmelzen, wie auch keine

Spur von Dämpfen oder Entwicklung von Säure sich zeigt; beim starken Glühen giebt es saure Dämpfe ab und hinterlässt vanadinsaures Kali.

Präparat nach 1.

0,516 Grm. verbrauchten 23,0 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,005070 Grm. Vanadin).

0,321 Grm. gaben 24,1 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 17{,}5°$; $T_2 = 16{,}5°$; $B_1 = B_2 = 769{,}1$ Mm.; S = 6,0 Mm.)

Präparat nach 2.

0,476 Grm. verbrauchten 21,7 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,005130 Grm. Vanadin).

0,551 Grm. gaben 0,467 Grm. Kaliumvanadat, die wieder 0,443 Grm. K_2SO_4 und 0,227 Grm. V_2O_5 lieferten.

0,555 Grm. gaben 43,3 Ccm. SiF_4 ($T_1 = T_2 = 14{,}0°$; $B_1 = B_2 = 749{,}5$ Mm.; S = 6,1 Mm.)

Präparat nach 3.

0,454 Grm. verbrauchten 21,0 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,005070 Grm. Vanadin).

0,408 Grm. gaben 0,346 Grm. Kaliumvanadat.

Keins der Präparate verlor an Gewicht durch Glühen mit Bleioxyd.

		Rechnung:	Gefunden:		
			1.	2.	3.
V	51,3	23,48	22,60	23,39; 23,15	23,45 %
2K	78,2	35,79	—	36,09 %	—
3F	57,0	26,09	26,03	25,76 „	—
2O	32,0	14,64	—	—	—
	218,5	100,00	—	—	—
½($2K_2O$, V_2O_5)		84,90	—	84,75 „	84,80 „

(b) $3KF, 2VO_2F$.

Dieses Salz erhält man, wenn man das vorhergehende aus Wasser umkrystallisirt. Es bildet gelbe, strahlige Aggregate; etwas heller, als das vorhergehende, verhält es sich beim Erhitzen ganz gleich.

0,644 Grm. verbrauchten 34,2 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,005126 Grm. Vanadin).

0,654 Grm. gaben 0,558 Grm Kaliumvanadat.

0,524 Grm. gaben 39,0 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 13{,}5°$; $T_2 = 14{,}0°$; $B_1 = 766{,}8$ Mm.; $B_2 = 766{,}5$ Mm.; S = 5,9 Mm.).

Das Salz verliert nichts an Gewicht durch Glühen mit Bleioxyd.

		Rechnung:	Gefunden:
2V	102,6	27,08	27,22 %
3K	117,3	30,96	—
5F	95,0	25,07	25,15 „
4O	64,0	16,89	—
	378,9	100,00	—
$1^1/_2 K_2O, V_2O_5$		85,48	85,32 „

Wasserstoff-Ammonium-Vanadinoxytrifluorid: $3HF, 9NH_4F, 5VOF_3$.

Ein Ammonium-Pentafluorid habe ich nicht erhalten können. Das Salz, dem ich die oben geschriebene Formel zugetheilt habe, ist nach zwei verschiedenen Methoden darstellbar.

1. Man setzt zur Lösung des Pentoxyds in Fluorwasserstoffsäure Fluorammonium in nicht zu grossem Ueberschuss und engt ein.

2. Man löst das Ammonium-Vanadindioxyfluorid (s. unten S. 281) auf dem Wasserbade in einer geringen Menge von Fluorwasserstoffsäure und lässt erkalten.

Das Salz scheidet sich nach den beiden Verfahren in farblosen, recht grossen, vierseitigen, mattglänzenden Prismen aus. Es wurde mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure gewaschen und an der Luft getrocknet. Der Geruch von Fluorwasserstoff hört nach Verlauf einiger Stunden ganz auf.

Das Salz ist im Wasser leicht, in Lösungen von Fluoralkalimetallen schwer löslich. Es giebt bei 100° Fluorwasserstoff ab und hinterlässt durch Glühen Vanadinsäure.

Präparat nach 1.

0,612 Grm. verbrauchten 31,0 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,004990 Grm. Vanadin).

0,618 Grm. verlangten 55,0 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0,001825 Grm. NH_4).

0,307 Grm. gaben 47,0 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 16,5°$; $T_2 = 17,5°$; $B_1 = 770,4$ Mm.; $B_2 = 770,2$ Mm.; $S = 5,8$ Mm.).

Präparat nach 2.

0,646 Grm. verbrauchten 32,6 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,005000 Grm. Vanadin).

0,403 Grm. verlangten 36,0 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0,001800 Grm. NH_4).

0,694 Grm. verlangten 60,4 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0,001825 Grm. NH_4).

0,250 Grm. gaben 37,4 Ccm. SiF_4 ($T_1 = T_2 = 18,0°$; $B_1 = 765,3$ Mm.; $B_2 = 765,1$ Mm.; $S = 5,8$ Mm.).

0,690 Grm. verloren durch Glühen mit Bleioxyd 0,180 Grm.

		Rechnung:	Gefunden: 1.	2.
5 V	256,5	25,28	25,28	25,23 %
9 NH_4	162,0	15,97	16,24	16,08 15,88 %
27 F	513,0	50,57	51,00	50,00 %
5 O	80,0	7,88	—	—
3 H	3,0	0,30	—	—
	1014,5	100,00	—	—
	$9NH_3 + 6H_2O$	25,73	—	26,09 „

Die gegebene Formel drückt in einfachster Weise die Quantitätsverhältnisse aus, doch kann die Verbindung auch anders aufgefasst werden.

Um zu prüfen, wie weit das Salz während des Trocknens sich verändert, sind einige Bestimmungen in feuchtem Zustande vorgenommen worden.

0,586 Grm. verbrauchten 26,5 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,004990 Grm. Vanadin).

0,319 Grm. gaben 44,4 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 18,5°$; $T_2 = 19,5°$; $B = 760,5$ Mm.; $B_2 = 761,0$ Mm.; $S = 6,0$ Mm.).

Demnach ist das Verhältniss zwischen Fluor- und Vanadinatomen 5,423 oder nahe dasselbe, wie im trocknen Zustande, wo es zu 5,399 gefunden wurde.

Ammonium-Vanadindioxyfluorid: $3NH_4F, VO_2F$.

Das Salz kann auf verschiedene Weise dargestellt werden:

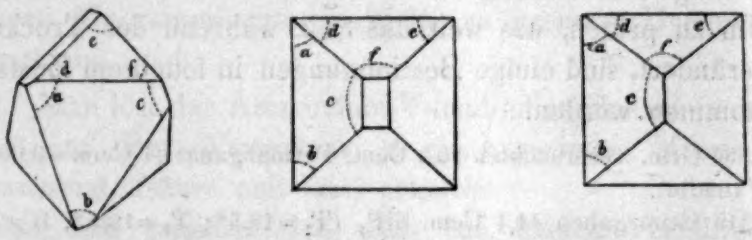
1. Die Lösung des Pentoxyds in Fluorwasserstoffsäure wird auf dem Wasserbade mit Ammoniak bis zu noch ganz deutlich saurer Reaction versetzt. Die gelbe Flüssigkeit giebt nach dem Erkalten oder durch Einengen (wodurch der Gehalt der freien Säure in der Flüssigkeit zunimmt) eine reichliche Menge von recht grossen, schön goldgelben Krystallen.

Wird zu viel Ammoniak zugesetzt, so bildet sich, selbst wenn die Flüssigkeit noch schwach sauer reagirt, ein Niederschlag von metavanadinsaurem Ammon, welches hier in grösseren

Krystallen ausfällt als durch Verdampfen der wässrigen Lösung. In neutraler oder alkalischer Flüssigkeit wird das Salz ebenso vollständig mit Fluorammonium als mit Chlorammonium gefällt.

2. Man löst das Vanadinsäurehydrat in Fluorammoniumlösung. Das möglicherweise gebildete vanadinsaure Ammoniak beseitigt man durch Filtriren, oder es wird durch Zusatz einer geringen Menge von Fluorwasserstoffsäure wieder gelöst.

Das Salz kann über concentrirter Schwefelsäure getrocknet werden. Die Krystalle zeigen die Combination von zwei Prismen, einem horizontalen und einem vertikalen, mit einem Pinakoïd, dessen Fläche zuweilen sehr klein ist. Der Habitus der Combination ist oktaëdrisch, zuweilen gleicht er ganz einer regulären Form; doch zeigt die optische Untersuchung, dass die Krystalle nicht zum regulären System gehören. Ich habe die hier untenstehenden Formen beobachtet:



Die Flächenwinkel wurden unter dem Mikroskop gemessen; als Mittelwerthe einer Reihe von Messungen wurden die folgenden gefunden:

a und b	59° 44′
c . . .	61° 8′
d und e	59° 50′
f . . .	60° 22′

Wie man sieht, nähert sich die Form] sehr der eines regulären Oktaëders.

Durch Erwärmen des Salzes auf 100° verliert es an Gewicht, wahrscheinlich durch Verlust von Ammoniak. Auch durch Einengen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade verdampft Ammoniak und man erhält ein Salz mit geringerem Gehalt an Fluorammonium (s. unten S. 284). Durch Glühen hinterlässt es bedeutend weniger Vanadinsäure, als dem Vanadingehalt des Salzes entspricht.

Präparat nach 1.

Die Mutterlauge enthielt etwas mehr Fluorwasserstoffsäure, als nothwendig war, um die Ausscheidung des metavanadinsauren Ammons zu vermeiden.

1 a) 0,730 Grm. verbrauchten 34,2 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,005014 Grm. Vanadin).

0,298 Grm. verlangten 41,0 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0,001800 Grm. NH_4).

0,504 Grm. verlangten 69,4 Ccm. Silbernitrat.

0,768 Grm. verloren durch Glühen mit Bleioxyd 0,284 Grm.

0,407 Grm. gaben 45,0 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 16,5°$; $T_2 = 21,0°$; $B_1 = 782,6$ Mm.; $B_2 = 776,6$ Mm.; $S = 6,0$ Mm.).

Präparat nach 1.

Die Mutterlauge enthielt gerade so viel Fluorwasserstoffsäure als nothwendig, um die Ausscheidung des metavanadinsauren Ammons zu zu verhindern.

1 b) 0,712 Grm. verbrauchten 34,2 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,005050 Grm. Vanadin).

0,504 Grm. verlangten 69,5 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0,001820 Grm. NH_4).

0,347 Grm. gaben 36,7 Ccm. SiF_4 ($T_1 = T_2 = 17,0°$; $B_1 = 761,2$ Mm. $B_2 = 761,7$ Mm.; $S = 6,0$ Mm.).

0,622 Grm. verloren durch Glühen mit Bleioxyd 0,231 Grm.

Präparat nach 2.

0,604 Grm. verbrauchten 28,8 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 005050 Vanadin).

0,438 Grm. verbrauchten 59,4 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0,001800 Grm. NH_4).

		Rechnung:	Gefunden:		
			1 a)	1 b)	2.
V	51,3	24,05	23,49	24,26	24,08 %
4 F	76,0	35,63	35,89	35,36 %	—
3 NH_4	54,0	25,32	24,77; 24,79	25,10 „	24,41 „
2 O	32,0	15,00	—	—	—
	213,3	100,00	—	—	—
$3NH_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$		36,57	36,98	37,14 %	—

Ich habe das Salz als eine Verbindung von VO_2F aufgefasst, und es bildet so mit den zwei oben beschriebenen Kaliumsalzen eine neue Classe von Oxyfluoridverbindungen.[1]) Jedoch können diese Verbindungen auch anders aufgefasst werden, indem $3VO_2F = V_2O_5 + VOF_3$ ist.

In den drei höchsten Oxydationsstufen des Vanadins treten also Doppelfluoride mit höchstens 3 Mol. Fluorammonium auf.

[1]) In Ber. 20 haben L. F. Nilsson und G. Krüss eine Verbindung des Niobs von der Formel $2KF, 3NbO_2F$ beschrieben. Sie wird durch Kochen einer Lösung des Kalium-Nioboxytrifluorids erhalten und ist luftbeständig.

Ein Vergleich zwischen den empirischen Formeln dieser Verbindungen:

$$3NH_4, VF_3$$
$$3NH_4, VOF_2$$
$$3NH_4, VO_2F$$

zeigt, dass die zwei letzten aus der ersten entstehen, wenn man 1 oder 2 Atome Fluor durch 1 oder 2 Atome Sauerstoff ersetzt. Bekanntlich hat Marignac die interessanten Fälle von Isomorphismus zwischen Doppelfluoriden von $\overset{IV}{R}F_4$, $\overset{V}{R}OF_3$ und $\overset{VI}{R}O_2F_2$ nachgewiesen, wo $\overset{IV}{R}$=Ti, Si, Sn, Zr; $\overset{V}{R}$=Nb, Ta und $\overset{VI}{R}$=W, Mo, in welchen Verbindungen also 1 At. Sauerstoff statt 1 At. Fluor ohne Veränderung der Krystallform eintritt. Es sind hier Fluoride verschiedener Metalle verglichen. Die oben genannten drei Salze des nämlichen Metalles deuten auf dasselbe Verhalten hin. Das erste krystallisirt in regulären Oktaëdern, das zweite in Oktaëdern, die gewiss sehr wenig von der regulären Form abweichen; das letzte krystallisirt in Formen, die durch eine wenig grössere Abweichung von dem ursprünglichen Typus hervorgebracht gedacht werden können.

Wasserstoff-Ammonium-Vanadindioxyfluorid: $HF, 7NH_4F, 4VO_2F$.

Durch Lösen der vorhergehenden Verbindung in Wasser und Einengen der Lösung auf dem Wasserbade, scheidet sich nach dem Erkalten dieses Salz aus. Es ist weiss, mit Perlmutterglanz und bildet kugelige Krystallhaufen, die unter dem Mikroskop undeutlich geformt erscheinen. Noch feucht ist es sehr voluminös und erfüllt häufig die Flüssigkeit ganz; es schwindet aber sehr beim Trocknen; es ist im Wasser sehr leicht löslich mit gelber Farbe. Es wurde mit Wasser und einem Tröpfchen Fluorwasserstoffsäure ausgewaschen, und an der Luft getrocknet, wodurch der Verlust sehr erheblich ist. Beim Erhitzen verhält es sich wie das vorhergehende Salz.

1. 0,210 Grm. verbrauchten 12,4 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,005000 Grm. Vanadin).

0,314 Grm. verlangten 32,2 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0,001800 Grm. NH_4).

2. 0,291 Grm. verbrauchten 17,2 Ccm. Permanganat (2 Ccm. = 0,005020 Grm. Vanadin).

0,206 Grm. verlangten 20,6 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0,001825 Grm. NH_4).

0,297 Grm. gaben 28,7 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 18,5°$; $T_2 = 19,0°$; $B_1 = 766,1$ Mm.; $B_2 = 766,0$ Mm.; $S = 6,0$ Mm.).

0,208 Grm. verloren durch Glühen mit Bleioxyd 0,057 Grm.

		Rechnung:	Gefunden:	
			1.	2.
$4V$	205,5	29,82	29,52	29,67 %
$7NH_4$	126,0	18,31	18,46	18,25 „
$12F$	228,0	33,13	—	32,48 „
$H+8O$	129,0	18,74	—	—
	688,2	100,00	—	—
$7NH_3+4H_2O$		27,75	—	27,40 „

Die Resultate dieser Untersuchung können folgendermassen zusammengefasst werden: Es existirt eine Reihe von Verbindungen des Fluorkaliums und Fluorammoniums mit Oxyfluoriden des Vanadins, welche dem Pentoxyd entsprechen. Die beständigsten unter diesen sind die Verbindungen des Vanadindioxyfluorids, VO_2F; sie sind luftbeständig, und die Kaliumsalze können ohne Veränderung bis auf 100° erhitzt werden. Die Verbindungen des Vanadinoxytrifluorids, VOF_3, oder Combinationen dieses mit dem Pentafluorid, VF_5, oder dem Dioxyfluorid sind in der Regel luftbeständig, werden aber durch Wasser oder durch Erwärmen auf 100° zersetzt.

Doppelsalze mit Fluornatrium habe ich nicht erhalten können.

Es giebt keine der beschriebenen Verbindungen zu einem directen Vergleich mit Verbindungen der Stoffe der fünften Gruppe des periodischen Systems Veranlassung. Doch ist unverkennbar, dass im Ganzen eine grössere Annäherung zu den entsprechenden Verbindungen des Niob-Tantals als zu denen des Arsens und Antimons[1]) sich zeigt. Die Doppelfluoride der letzten Stoffe sind beständiger, als die des Niob-Tantals; die höchst fluorirten Verbindungen des Niob-Tantals werden durch Erwärmen unter 100° oder durch Lösen im Wasser auf dem Wasserbade umgesetzt, so dass zuletzt Verbindungen eines Dioxyfluorids oder Combinationen dieses mit dem Oxytrifluorid

[1]) Vergl. Ann. chim. [4] 8, 5 u. 9, 249; Bull. [2] 6, 118 u. 8, 323.

entstehen. Im Ganzen kennt man von Niob und Tantal Doppelfluoride von RF_5, $RF_5—ROF_3$, ROF_3, $HF—ROF_3$, $3\,ROF_3—RO_2F$, RO_2F und, wie ich unten beweisen werde, schliesslich auch Verbindungen des Niobpentoxyds mit Fluorkalium, die den von Ditte (s. oben S. 272) untersuchten Verbindungen des Vanadinpentoxyds entsprechen, so dass hier ganz dieselbe Reihe verschiedener Verbindungsformen existirt.

IV.

Verhalten des Niobpentoxyds zu schmelzendem Fluorkalium.

Wie früher erwähnt, sind einige krystallinische Verbindungen von dem Vanadinpentoxyd mit Fluorkalium durch Zusammenschmelzen dargestellt worden.[1]) Aus dem Folgenden geht hervor, dass auch das Niobpentoxyd solche bildet.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass die abgewogene Menge von Fluorkalium in einem offenen Platintiegel gerade bis zum Schmelzen erhitzt wurde; dann wurde die ebenfalls abgewogene Menge des Niobpentoxyds zugesetzt, und das Erhitzen nur so lange fortgesetzt, bis das Niobpentoxyd sich eben gelöst hatte. Das geschmolzene Produkt wird nach dem Erkalten mit kochendem Wasser behandelt, am besten so, dass es 24 Stunden oder noch länger mit Wasser hingestellt wird, wodurch die anfangs harte Masse so weich wird, dass sie sich mit dem Spatel leicht zu Pulver zerdrücken lässt; durch Schlämmen wird das feingeriebene Pulver auf das Filter gebracht, der Rest wieder mit dem Spatel und dann mit kochendem Wasser behandelt u. s. f. Auf diese Weise wird der Ueberschuss von Fluorkalium vollständig entfernt.

Zur Analyse wurden die Salze in concentrirter Schwefelsäure gelöst, und die Schwefelsäure etwas abgedampft, wobei sich keine Niobsäure ausscheiden darf, da sie dann so fest an der Schale haftet, dass sie nur sehr schwierig wieder entfernt werden kann. Durch Verdünnen und Kochen wird das Niob-

[1]) Compt. rend. **105**, 1067 ff.

säurehydrat gefällt. Das Filtrat enthält das Kaliumsulfat und eine Spur von Niobsäure, die nach dem Glühen des Sulfats durch Lösen dieses im Wasser bestimmt werden kann.

Niobpentoxyd-Fluorkalium.

(a) $2Nb_2O_5$, $3KF$, $5H_2O$.

Dieses Salz erhält man durch grossen Ueberschuss von Fluorkalium. So war das unten analysirte Präparat durch Schmelzen von 1 Thl. Niobpentoxyd mit 3,25 Thln. Fluorkalium gebildet. Der Rest nach Lösen des Geschmolzenen im Wasser ist glänzend weiss und blätterig krystallinisch ohne bestimmte Form.

0,4226 Grm. gaben 0,2855 Grm. Nb_2O_5 und 0,1418 Grm. K_2SO_4.
0,6370 Grm. gaben 0,4270 Grm. Nb_2O_5 und 0,2070 Grm. K_2SO_4.
0,4020 Grm. gaben 0,2700 Grm. Nb_2O_5.
0,4417 Grm. gaben 8,4 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 18,5°$; $T_2 = 20,0°$; $B_1 = B_2 = 762,4$ Mm.; S = 5,5 Mm.).
0,3055 Grm. gaben 4,8 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 20,5°$; $T_2 = 16,5°$; $B_1 = 747,0$ Mm.; $B_2 = 747,4$ Mm.; S = 5,8 Mm.)
0,6400 Grm. verloren durch Glühen mit Bleioxyd 0,0760 Grm.
0,4245 Grm. verloren durch Glühen mit Bleioxyd 0,0490 Grm.

		Rechnung:		Gefunden:	
$2Nb_2O_5$	536,0	66,97	67,56	67,03	67,16 %
$3K$	117,3	14,66	15,06	14,59	—
$3F$	57,0	7,12	—	7,39; 7,25	—
$5H_2O$	90,0	11,25	11,54	11,88	—
	800,3	100,00			

(b) Nb_2O_5, KF, $3H_2O$.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden kleinere Mengen von Fluorkalium genommen, so auf 1 Thl. Niobsäure 1,3 Thle. oder 1,5 Thle. Fluorkalium; die Versuche mit diesen beiden Verhältnissen gaben übereinstimmende Resultate. Die Präparate zeigten sich unter dem Mikroskop ganz homogen, aus prismatischen Krystallen bestehend. Das Salz verliert das Krystallwasser theilweise beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure, nimmt aber beim Stehen an der Luft wieder genau das ursprüngliche Gewicht an.

1. 0,5175 Grm. gaben 0,3640 Grm. Nb_2O_5 und 0,1230 Grm. K_2SO_4.
0,6185 Grm. gaben 8,0 Ccm. SiF_4 ($T_1 = T_2 = 18,0°$; $B_1 = B_2 = 760,0$ Mm.; S = 5,8 Mm.).

0,5260 Grm. verloren durch Glühen mit Bleioxyd 0,0740 Grm.

2. 0,8460 Grm. gaben 0,5924 Grm. Nb_2O_5 und 0,1980 Grm. K_2SO_4.

0,7610 Grm. gaben 10,0 Ccm. SiF_4 ($T_1 = 22,0°$; $T_2 = 18,0°$; $B_1 = 765,6$ M.; $B_2 = 766,0$ Mm.; $S = 5,6$ Mm.).

0,6096 Grm. verloren durch Glühen mit Bleioxyd 0,0836 Grm.

		Rechnung:	Gefunden:	
			1.	2.
Nb_2O_5	268,0	70,51	70,34	70,02 %
K	39,1	10,29	10,67	10,51 „
F	19,0	4,99	4,88	5,15 „
$3H_2O$	54,6	14,21	14,07	13,71 „
	380,1	100,00		

Demnach bilden sich durch Schmelzen von Niobpentoxyd mit Fluorkalium schwer lösliche, krystallinische Salze, die für 1 Mol. Niobsäure 1 oder $1^1/_2$ Mol. Fluorkalium enthalten. Die früher erwähnten Verbindungen des Vanadinpentoxyds mit Fluorkalium haben eine andere Zusammensetzung und bilden somit nur ihrer Art nach ein Analogon zu diesen. —

Ausser den Verbindungen des Vanadinpentoxyds mit Fluorkalium hat Ditte auch solche mit Fluornatrium und Fluorammonium dargestellt. Die letzten hat er durch Lösen von Vanadinsäure(hydrat?) in einer heissen, concentrirten Lösung von Fluorkalium erhalten. Nach meinen Versuchen[1]) entsteht aber dabei eine Lösung des Ammonium-Vanadindioxyfluorids. Da die Fluorammoniumlösung durch Kochen bald zu einer Lösung von Fluorwasserstoff-Ammonium wird, so ist es auch nicht sehr wahrscheinlich, dass hier eine Verbindung des Vanadinpentoxyds sich bilden kann (s. auch weiter unten). Eine genaue Methode zur Bestimmung des Fluors ist ja bei diesen Verbindungen ganz unentbehrlich. Da der Verfasser nicht die von ihm benutzte Methode mitgetheilt hat, so ist man versucht zu glauben, dass er eine ältere, weniger genaue Methode benutzte, wenigstens scheint eine bestimmte Angabe in dieser Richtung nothwendig für die Beurtheilung von der Zuverlässigkeit seiner Versuche.

[1]) Dies Journ. [2] 40, 282.

Anhang.

Aeltere Untersuchungen.

Ueber Doppelfluoride des Vanadiums hat H. Baker[1]), wie ich früher[2]) erwähnt habe, eine Abhandlung: „On some fluorine-compounds of vanadium" publicirt. Der Verfasser beschreibt 7 verschiedene Verbindungen, von welchen ich 4 als identisch mit von mir untersuchten annehmen muss; aber nur für eine dieser giebt er dieselbe Formel wie ich. Ich will jetzt seine Resultate mit den meinigen vergleichen:

1. Durch Lösen von Vanadinsäure in einer Lösung von Fluorwasserstoffammonium erhält Baker ein hellgelbes, perlmutterglänzendes Salz, welches durch Lösen im Wasser und Zusatz von Fluorammonium wieder ein Salz giebt, das er, wie folgt, beschreibt: die Farbe ist fein gelb, die Krystallform eine einfache Pyramide, die sich einem Oktaëder nähert, ohne jedoch regulär zu sein; Formel: $12NH_4F$, V_2O_5, $2VOF_3$.

Unzweifelhaft ist dieses mit dem von mir[3]) beschriebenen Ammonium-Vanadinoxyfluorid $3NH_4F$, VO_2F identisch. Auch stimmen die analytischen Daten fast ganz mit den von Baker gefundenen überein, ausgenommen für die Fluormenge, die er 4%—5% höher als ich gefunden hat.[4])

2. Durch Umkrystallisiren der vorhergehenden Verbindung aus Fluorwasserstoffsäure erhielt Baker ein Salz, welches nach ihm in schwach gelben Nadeln oder feinen Prismen krystallisirt und die Zusammensetzung $3NH_4HF_2$, $2VOF_3$ hat; doch hat er nicht übereinstimmende analytische Resultate erhalten.

Dieses Salz kann wohl kein anderes sein, als das von

[1]) Chem. Soc. **33**, 388.

[2]) Dies. Journ. [2] **40**, 196. [3]) Das. [2] **40**, 281.

[4]) In einem Referate (Ber. **21**, Ref. 586—588; vergl. auch **21**, 3257) wird mitgetheilt, dass A. Piccini und G. Giorgio die Verbindungen $2KF$, VOF_3; $3NH_4F$, VOF_3 und $3NH_4F$, VO_2F, die letztere durch Neutralisation einer Lösung des Pentoxyds in Fluorwasserstoffsäure mit Ammoniak, erhalten haben, was somit meine Resultate bezüglich dieser Verbindungen bestätigt. Die Verf. geben an, dass zwischen den beiden letztgenannten Salzen vollkommener Isomorphismus herrscht, indem sie zusammen krystallisiren können. (S. dies. Journ. [2] **40**, 284.)

mir[1]) beschriebene Wasserstoff-Ammonium-Vanadinoxytrifluorid, $3HF$, $9NH_4F$, $5VOF_3$. Meine analytische Daten stimmen ganz gut mit der Mehrzahl von Baker's Bestimmungen überein, doch wieder mit Ausnahme der Fluormenge, die er auch hier höher als ich gefunden hat.

3. Baker beschreibt zwei Kaliumsalze. Das eine erhielt er durch Lösen von Vanadinsäure in Fluorwasserstoffkalium (es soll unten erwähnt werden), das andere wurde aus diesem durch Umkrystallisiren von Fluorwasserstoffsäure erhalten und als ein fast farbloses, in feinen Nadeln krystallisirendes Salz von der Formel: $3KHF_2$, $2VOF_3$ beschrieben.

Durch Umkrystallisiren verschiedener Kaliumsalze aus Fluorwasserstoffsäure habe ich[2]) ein Salz erhalten, welchem nach vollständigem Trocknen die Zusammensetzung HF, $3KF$, $2VOF_3$ zukommt. Wenn man die Bestimmungen Bakers mit den meinigen vergleicht, so ist wieder die Differenz der Fluorbestimmungen in derselben Richtung wie vorher auffallend, während für die anderen Bestandtheile Uebereinstimmung besteht, ausgenommen für die Wassermenge, die er höher als ich gefunden hat. Baker giebt an, dass das trockne Salz nach Fluorwasserstoff riecht; wahrscheinlich ist dann in seinen Präparaten die Umwandlung unter Abgabe von Fluorwasserstoff nicht ganz vollendet gewesen.

4. Baker erwähnt weiter ein Salz, dem er dieselbe Formel, wie ich, gegeben hat, nämlich $2NH_4F$, VOF_2, H_2O. Auch stimmen die gefundenen Mengen der verschiedenen Bestandtheile gut überein, ausgenommen das Fluor, dessen Menge Baker hier wieder höher als ich, und höher als die berechnete Menge, gefunden hat.

So ist denn dieses Verhalten für die vier erwähnten Verbindungen gemeinsam und muss augenscheinlich von einem Fehler in der einen oder anderen Fluorbestimmungsmethode herrühren. Die von mir benutzte Methode hat sich aber durch die vom Erfinder des Apparats[3]) und später von mir[4]) gemachten Versuchsanalysen, so wie auch durch die Analyse der Sesquiverbindungen[5]), in welchen durch die Bestimmungen

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 280. [2]) Das. [2] **40**, 274.
[3]) Z. anal. Chem. **25**, 4.
[4]) Dies. Journ. [2] **40**, 47. [5]) Dass. [2] **40**, 49—61.

aller übrigen Bestandtheile die Fluormenge als Differenz sich ergiebt, als hinlänglich genau erwiesen.

Zur Bestimmung der Fluormenge hat Baker sich der folgenden Methode bedient: Eine wässrige Lösung der Substanz wird mit kohlensaurem Ammon und Chlorcalcium versetzt und bis zum Trocknen verdampft; der Rest wird mit Essigsäure, das davon Ungelöste mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, und in der mit Wasser verdünnten Lösung die Calciummenge als Sulfat wie gewöhnlich bestimmt. Aus der gefundenen Calciummenge wird dann die Fluormenge berechnet.

Ich habe die Genauigkeit dieses Verfahrens geprüft, indem ich gewogene Mengen von Vanadinsäure oder von Vanadinsäure und Fluorkalium auf die angegebene Weise behandelt habe. Der in Essigsäure ungelöste Rest von Vanadinsäurehydrat (mit oder ohne Fluorcalcium) wurde bis zum Verschwinden der Kalkreaction im Filtrat ausgewaschen. Jeder grössere Ueberschuss von kohlensaurem Ammon und namentlich von Chlorcalcium wurde sorgfältig vermieden.

1. 0,596 Grm. V_2O_5 + 0,340 Grm. KF gaben 0,450 Grm $CaSO_4$.
2. 0,507 Grm. V_2O_5 gaben 0,021 Grm. $CaSO_4$.
3. 0,5215 Grm. V_2O_5 + 0,5865 Grm. KF gaben 0,755 Grm. $CaSO_4$.
4. 0,5245 Grm. V_2O_5 gaben 0,028 Grm. $CaSO_4$.
5. 0,514 Grm. V_2O_5 gaben 0,068 Grm. $CaSO_4$. Der Ueberschuss von Chlorcalcium war hier etwas grösser.

	Rechnung:	Gefunden:
1.	11,88	13,43 % Fluor
2.	0,00	1,16 „ „
3.	17,31	19,04 „ „
4.	0,00	1,49 „ „
5.	0,00	3,70 „ „

Unzweifelhaft kann diese Methode auf Genauigkeit keinen Anspruch machen, indem wahrscheinlich das Vanadinsäurehydrat etwas Kalk zurückhält. Da nun in Oxyfluoridverbindungen, wo keine directe Bestimmung der Sauerstoffmenge möglich ist, eine genaue Fluorbestimmung zur Feststellung der Formeln ganz unentbehrlich ist, so können die von Baker gegebenen nicht richtig sein.

Nach dem oben Erwähnten muss man annehmen, dass alle Fluorbestimmungen Baker's zu hoch ausgefallen sind. Damit

gewinnt man auch für zwei andere Verbindungen, die er analysirt hat, eine andere Betrachtungsweise:

1. Durch Lösen von Vanadinsäure in Fluorwasserstoffkalium hat Baker ein Salz erhalten, das als gelbliche, kugelförmige Krystallhaufen mit Perlmutterglanz beschrieben wird von der Zusammensetzung $6KF$, V_2O_5, $2VOF_3$, $2H_2O$. Die Rechnung für die Formel $3KF$, $2VO_2F$, H_2O stimmt jedoch etwas besser mit den gefundenen Mengen, ausgenommen für die Fluormenge, die kleiner ist[1]):

	Gefunden nach Baker:	Rechn. für $6KF$, V_2O_5, $2VOF_3$, $2H_2O$	Rechn. für $3KF$, $2VO_2F$, H_2O
Vanadin	26,99; — ; 27,35; — ; 27,11; 27,25	25,18	25,85 %
Kalium	29,99; 28,75; 28,94; — ; 30,05; 30,38	28,88	29,55 „
Fluor	30,70; 27,50; 27,24; 27,73; 26,13; 28,40	27,89	23,94 „
Wasser	4,09; 4,76; 5,10; — ; — ; —	4,41	4,54 „

2. Der Verf. beschreibt schliesslich ein Zinksalz, welches harte, gelbe, monokline Krystalle bildet und die Formel ZnF_2, ZnO, $2VOF_3$, $14H_2O$ hat. Es stimmen aber die analytischen Daten weit besser und fast genau auf die Formel ZnF_2, VO_2F, $7H_2O$ — wieder mit Ausnahme der Fluormenge, die hierin kleiner ist:

	Gefunden nach Baker:	Rechn. für ZnF_2, ZnO, $2VOF_3$, $14H_2O$	Rechn. für ZnF_2, VO_2F, $7H_2O$
Vanadin	15,25; 15,40; 15,88; 15,55	15,00	15,48 %
Zink	19,95; 19,50; 19,87; —	19,03	19,32 „
Fluor	21,19; 22,44; 21,58; —	22,16	17,20 „
Wasser	37,81; 37,58; 38,12; —	36,80	38,03 „

Es ist wohl ausser Zweifel, dass die von Baker gegebene Formel nicht die richtige sein kann; die von mir aufgestellte beruht selbstverständlich nur auf einer Vermuthung, die jedoch eine gewisse Wahrscheinlichkeit besitzt.

[1]) Ich habe ein Salz von der Zusammensetzung $3KF$, $2VO_2F$ erhalten (dies. Journ. [2] **40**, 279); möglicherweise ist das Präparat Baker's nicht ganz trocken gewesen.

Darstellung reiner Vanadinsäure aus Frischschlacke von Taberg.

In den letzten zehn Jahren sind grössere Mengen von Vanadinpräparaten, namentlich Ammoniummetavanadat, in den Handel gebracht worden. So wird es aus der Taberger Frischschlacke nach einer von mir im Jahre 1880 angegebenen Methode fabrikmässig hergestellt. Diese, nach welcher das zu den vorhergehenden Untersuchungen benutzte Material gewonnen ist, kann wegen praktischer Gründe hier nicht mitgetheilt werden. Da indessen die Anwendung der Vanadinverbindungen in der Technik sehr beschränkt ist, weshalb sie vielleicht nicht immer eine verhältnissmässig so wohlfeile Handelswaare wie jetzt sein werden, so habe ich eine Methode für das Bedürfniss des Laboratoriums ausgearbeitet.

Die Schlacke enthält nach älteren Angaben ca. 0,5 % Vanadinsäure; durch die oben erwähnte Methode wird im Grossen bis 0,78 %, durch die unten mitgetheilten habe ich bis 0,87 % erhalten.

300 Grm. feingepulverte Schlacke werden mit 400 Ccm. Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,18) hingestellt, und die Mischung wird mitunter umgerührt. Nach 24 Stunden wird so viel Wasser zugesetzt, dass das Ganze ca. $1^1/_2$ Lit. beträgt, dann die grüne Flüssigkeit und die Kieselsäure auf Leinwandfilter gebracht und unter Pressen ausgewaschen; es bleiben bei den angegebenen Bedingungen ca. 100 Grm. nicht angegriffene Schlacke zurück.

Der Lösung wird ein wenig Salzsäure und pulverisirtes Gusseisen zugesetzt, so dass eine langsame Wasserstoffentwicklung entsteht. Wenn diese vorbei ist, wird essigsaures Natron, wodurch die Flüssigkeit rothbraun wird, Essigsäure und phosphorsaures Natron zugesetzt, bis die entstandene rothbraune Farbe wieder verschwunden ist, und das Filtrat farblos oder schwach grünlich erscheint. Die Menge des phosphorsauren Natrons hängt natürlich von der Menge des vorhandenen Eisenoxyds ab. Eine vollständige Reduction dieses ist nicht zweckmässig, weil dabei zu viel Essigsäure verbraucht wird, um das Eisenoxydulphosphat in der Lösung zu halten.

Durch die Reduction soll das Vanadium zu einer Oxydationsstufe gebracht werden, die sich dem Sesquioxyd möglichst nähert; in essigsaurer Lösung wird dieses nämlich durch das Phosphat vollständig gefällt[1]), was mit dem Dioxyd nicht der Fall ist.

Der entstandene Niederschlag besteht aus Phosphaten des Eisenoxyds, Chromoxyds, von Thonerde und Vanadinsesquioxyd. Er wird mit Wasser gewaschen, gepresst und getrocknet. Aus diesem kann man das Vanadium auf zwei verschiedenen Wegen gewinnen:

(a) Der getrocknete Niederschlag wird mit $^1/_2$ Thl. kohlensaurem Natron vermischt und $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden hindurch auf einer Eisenplatte zu heller Rothgluth erhitzt, indem man durch Rühren die Oxydation erleichtert. Das Geglühte wird mit Wasser ausgelaugt, und die hellgelbe Lösung, welche phosphorsaures, kieselsaures, kohlensaures, vanadinsaures und chromsaures Natron, sammt Thonerde-Natron enthält, wird mit Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, wodurch sie rothgelb wird, dann zum Kochen erhitzt, bis sie wieder hellgelb geworden ist, sodann die Kieselsäure abfiltrirt und durch Pressen gewaschen. Darauf wird sie mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt, wodurch sie sich schön dunkelroth färbt. Wenn man dann in die Lösung einige Stücke von festem, sublimirten Salmiak einsenkt, so setzt sich nach dem Stehen ein rother, krystallinischer Niederschlag ab. Er wird mit einer Salmiaklösung gewaschen, sodann durch Lösen in heissem Ammoniak und Fällen mit Salmiak in Ammoniummetavanadat umgewandelt.

Schmilzt man 1 Mol. reiner Vanadinsäure mit 3 Mol. Natriumcarbonat zusammen, löst das Geschmolzene im Wasser, säuert mit Essigsäure an und versetzt mit einer concentrirten Salmiaklösung, so scheidet sich ein Salz von demselben Aussehen, wie oben, ab; die Analyse zeigt, dass es aus dem schon mehrfach analysirten Ammoniumbivanadat, $(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4H_2O$ besteht. Eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Lithiumvanadat giebt mit einer concentrirten Salmiaklösung denselben Niederschlag.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 50.

Oder: (b) Der Niederschlag der Phosphate wird wie vorher geglüht, aber, statt mit Natriumcarbonat, mit $^3/_4$ Thl. Kaliumcarbonat. Die Lösung der Schmelze, die hier dunkel braungelb ist, wird wie unter (a) behandelt, nur wird die essigsaure Lösung hier statt mit Chlorammonium mit einer geringeren Menge von Chlornatrium gefällt. Es scheidet sich beim Stehen ein rother, goldglänzender, blätterig krystallinischer Niederschlag ab; die Ausscheidung ist nach 24 Stunden fest, aber erst nach 2—3 Tagen ganz vollendet. Der Niederschlag wird wie vorher in Metavanadat umgewandelt.

Eine mit Essigsäure versetzte Lösung von reinem Kaliumvanadat giebt mit wenig Chlornatrium gleich einen sehr voluminösen Niederschlag von demselben Aussehen; das Filtrat enthält nur sehr wenig Vanadin. Die Analyse zeigt, dass es aus dem Kaliumbivanadat K_2O, $2V_2O_5$, $3^1/_2H_2O$ besteht; dasselbe Salz wird in grösseren Krystallen, aber sehr unvollständig gefällt, wenn man statt Chlornatrium eine concentrirte Chlorkaliumlösung anwendet.

Setzt man zu einer mit Essigsäure versetzten Lösung von Natriumvanadat eine concentrirte Chlorkaliumlösung, so wird ein rothgelbes, krystallinisches Salz gefällt, welches aus dem zweiten Kaliumbivanadat: K_2O, $2V_2O_5$, $4H_2O$ besteht. Es bilden somit die genannten Ausfällungen bequeme Mittel zur Darstellung der drei erwähnten Bivanadate.

Die Ausbeute von Vanadinsäure nach den oben beschriebenen Verfahren habe ich durch Titriren der Lösung von Bivanadaten mit Kaliumpermanganat bestimmt.

1. 200 Grm. gelöste Schlacke gaben 30 Grm. getrockneten Niederschlag von Phosphaten, die nach (a) behandelt wurden. Dazu wurden 4 × 39,9 Ccm. Permanganat verbraucht (1 Ccm. = 0,008870 Grm. V_2O_5).

2. 200 Grm. gaben 24 Grm. Niederschlag der, nach (a) behandelt, 4 × 43,1 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,008948 Grm. V_2O_5) verbrauchte.

3. 200 Grm. gaben 32 Grm. Niederschlag der, nach (a) behandelt, 4 × 46,9 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,008860 Grm. V_2O_5) verbrauchte.

4. 200 Grm. gaben 35 Grm. Niederschlag (das Filtrat war ganz farblos) der, nach (b) behandelt 5 × 39,3 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,008860 Grm. V_2O_5) verbrauchte.

5. 200 Grm. gaben 25 Grm. Niederschlag der, nach (b) behandelt, 5 × 37,7 Ccm. Permanganat (1 Ccm. = 0,008948 Grm. V_2O_5) verbrauchte.

Nach	1.	2.	3.	4.	5.
	0,71	0,77	0,83	0,87	0,84 %

des Gewichts der Schlacke.

Ausser der höheren Ausbeute hat diese Methode vor den älteren Methoden den Vortheil, dass grössere Quantitäten mit gewöhnlichen Laboratoriumsapparaten behandelt werden können.

Das so dargestellte Ammoniummetavanadat enthält, wie die Handelswaare, noch Spuren von Kieselsäure und von Phosphorsäure. Zur vollständigen Reinigung wird es in einer Porzellanschale erhitzt, bis die Entwicklung von Ammoniak ganz aufgehört und die anfangs schwarze Farbe (von Sesquioxyd) hell ziegelroth geworden ist. Es wird dann mit Salpetersäure angerührt und einige Zeit bei 110°—120° in bedeckter Schale hingestellt, dann zum Trocknen verdampft und, bis alle Salpetersäure verjagt ist, erhitzt. Der Rest wird in Ammoniak gelöst, die Lösung filtrirt und zur Krystallisation eingeengt, wodurch sich ganz reines Ammoniummetavanadat abscheidet. Es wird wie vorher bis zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks geröstet, dann mit Salpetersäure behandelt, diese vertrieben, und schliesslich die Vanadinsäure in einem Platintiegel geschmolzen. Beim Erkalten erhält man sie in langen, durchscheinenden, granatrothen Prismen krystallisirt.

Kopenhagen, Universitäts-Laboratorium.

Einwirkung von nascirender salpetriger Säure auf verschiedene Amine, sowie phenolartige Körper;

von

Alb. Deninger.

a) Einwirkung auf Anilin.

Bringt man Anilin in saurer, wässriger Lösung mit 3 Mol. Natriumnitrit zusammen und zersetzt dann die gebildete Diazoverbindung durch Wärme, so erhält man eine Gemenge von Ortho- und Paranitrophenol mit anderen nicht weiter untersuchten, harzigen Produkten. Die Ausbeute an Nitrophenolen

schwankt sehr, je nach der Concentration, dem Säuregehalt und der Art und Geschwindigkeit der Zerlegung. Man erhält um so mehr Orthoverbindung je rascher man die Zerlegung bewirkt, d. h. die Temperatur der Lösung über 65° bringt. Hierbei ist die Abspaltung des Stickstoffes am heftigsten. Es gilt dies auch, wenn man andere Amine, z. B. o-Toluidin, auf gleiche Weise behandelt. Je rascher die Zerlegung, um so grösser die Menge des gebildeten Orthonitro-orthokresols. Bei Anwendung von 100 Grm. Anilin schwankten die Ausbeuten zwischen 0 und 50 Grm. Orthonitrophenol und 0 und 33 Grm. Paranitrophenol auf 100 Grm. Anilin. Ausnahmsweise stieg die Ausbeute von Orthonitrophenol auf 63 Grm.

Weder Ortho- noch Paranitrophenol entstand, als die Zerlegung nur durch Eingiessen von kochendem Wasser in die diazirte Lösung bewirkt wurde. Saugte man Luft durch die Diazolösung, zur Entfernung der nitrosen Dämpfe, so wurde die Ausbeute an Nitrophenol vermindert, ohne dass aber Phenol gebildet wurde. Dieselbe ungünstige Wirkung haben auch oxydirende Substanzen. Zusatz von Harnstoff, Traubenzucker und anderen oxydirbaren Substanzen ergab ebenfalls geringere Ausbeuten. Ohne wesentlichen Einfluss scheint es zu sein, welche Säure man anwendet. Versuche wurden mit Schwefelsäure, Salzsäure und Oxalsäure angestellt; das Ergebniss war das gleiche. Auch war es ohne günstigen Einfluss, wenn das Nitrit bei niederer Temperatur zugesetzt wurde. Es dauerte natürlich um so länger bis sich die Flüssigkeit über 65° erhitzte, je niederer die Temperatur vorher war; demgemäss war die Ausbeute an Orthonitrophenol um so kleiner. Die beste Temperatur zur Diazirung liegt zwischen 3°—15°. Man giebt deshalb das erste Dritttheil der Nitritlösung langsam, im Sommer unter Abkühlung, zu, den Rest aber ziemlich rasch und ohne zu kühlen. Dadurch erhöht sich die Temperatur und man erreicht schneller den Zerlegungspunkt. Aus demselben Grunde ist es auch nicht gut, mit verdünnten Lösungen, die sonst zu empfehlen sind, zu arbeiten, wenn man Orthonitrophenol erhalten will.

In den Fällen, in welchen die Para-Stellung schon besetzt ist, wie bei Paratoluidin oder wo die Nitrogruppe in die Para-Stellung treten soll, arbeitet man besser mit verdünnten

Lösungen. Die Flüssigkeit erwärmt sich dann nur wenig, wodurch man die Kühlung erspart; alle salpetrige Säure bleibt in dem Wasser gelöst und kommt zur Verwendung, während bei conc. Lösungen salpetrige Säure entweicht.

Als günstigstes Verhältniss wurde durch eine grosse Reihe von Versuchen folgendes festgestellt: 10 Grm. Anilin, 20 Ccm. englische Schwefelsäure und 80 Ccm. Wasser werden zusammengebracht und unter 15° abgekühlt. Dann setzt man ca. 300 Grm. käufliches Natriumnitrit in 100 Ccm. Wasser, wie oben angegeben, zu. Die Lösung wird in einem grossen Gefässe in ein kochendes Wasserbad gestellt und sofort kochende mässig verdünnte Schwefelsäure (50 Ccm. Säure und 50 Ccm. Wasser) so schnell als es die heftige Reaction gestattet, zugegossen. Sobald die Reaction vorüber, destillirt man mit Wasserdämpfen die Orthoverbindung ab. Aus der zurückbleibenden geschmolzenen Masse gewinnt man durch Umkrystallisiren aus Wasser und Salzsäure die Paraverbindung. Die Ausbeute beträgt 4,7 Grm. Ortho- und 3,3 Grm. Paranitrophenol.

Wendet man zur Zerlegung kochende Schwefelsäure von der doppelten Verdünnung (100 Ccm. Wasser und 50 Ccm. Säure) an, so erhält man 4,9 Grm. Ortho- und 3,0 Grm. Para-Verbindung. Bei stärkerer Verdünnung sinkt wieder die Ausbeute. Ebenso wenn 25 Grm. oder 35 Grm. Nitrit (statt 30 Grm.) angewandt wurden.

Vor dem Erhitzen scheint nur Stickoxyd zu entweichen. Denn fügt man das Nitrit langsam hinzu, verschliesst dann den Kolben so, dass keine Luft hinein gelangen kann, die Gase aber entweichen können, so erscheinen die Gase im Kolben bald farblos. Sobald Sauerstoff hinzutritt, färben sie sich aber rothbraun. Ich bin der Ansicht, dass die Diazoverbindungen nitrirt und dann zersetzt werden; jedoch bedarf dieselbe noch der experimentellen Entscheidung.

Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir Hrn. Prof. Schmitt in Dresden, in dessen Laboratorium die Arbeit begonnen wurde, meinen besten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir bei dieser wie bei so manchen anderen Gelegenheiten gewährte.

b) Einwirkung auf Ortho-Toluidin.

Behandelt man 10 Grm. o-Toluidin auf die vorstehend beschriebene Weise, so erhält man durch Destillation mit Wasserdämpfen 5—6 Grm. Orthonitrokresol ($CH_3.OH.NO_2$ 1. 2. 3.) vom Schmelzp. 68°—69°.

Um das Paranitroorthokresol ($CH_3.OH.NO_2$ 1. 2. 5.) zu gewinnen, nimmt man noch einmal soviel Wasser als beim Anilin angegeben, setzt die ebenfalls stärker verdünnte Nitritlösung recht langsam zu, lässt bei ca. 15°—20° stehen, bis sich nichts mehr ausscheidet. Nach 14 Tagen ist dieser Punkt meist erreicht. Man giesst die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen schwarzen Masse ab und krystallisirt aus kochendem Wasser um. In demselben ist das Nitrokresol aber nur sehr schwer löslich. Aus Aether umkrystallisirt, zeigte es den Schmelzp. 96°. Das Produkt ist aber sehr unerquicklich; es wird am besten in alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff reducirt, und das Amin zur Analyse oder sonst weiter verwandt.

c) Einwirkung auf p-Toluidin.

Bei weitem erspriesslicher ist die Anwendung der Methode auf p-Toluidin. Da hier die Para-Stelle besetzt ist, so hat die Nitrogruppe nur einen Platz zum Eintritt: die Ortho-Stelle zum Hydroxyl. Auch hierbei arbeitet man zweckmässig mit etwas verdünnteren Lösungen, als beim Anilin zur Erlangung von Orthonitrophenol. Die Zerlegung kann man durch kochende, mässig verdünnte Schwefelsäure bewirken oder einfach auf dem Wasserbade. Doch erhält man eine bessere Ausbeute, wenn man erst etwas englische Schwefelsäure unter Schütteln zusetzt, bis die Flüssigkeit sich auf ca. 35° erwärmt hat, und dann auf das Wasserbad stellt.

Das Nitrokresol wird mit Wasserdämpfen übergetrieben. Schmelzp. 33°—34°. Ausbeute 138 Grm. von 100 Grm. Toluidin.

d) Einwirkung auf p-Benzidin und p-Tolidin.

Da in beiden Körpern die Para-Stelle besetzt ist, so entspricht die Ausbeute beim Arbeiten nach dieser Methode fast der theoretischen. Man muss dabei natürlich die doppelte Menge Nitrit auf 1 Mol. der Amine nehmen, also 6 Mol.

Man arbeite in verdünnten Lösungen, auf 100 Grm. gut mit Wasser verriebenes Tolidin ca. 500 Grm. Wasser, gebe das Nitrit langsam und unter starkem Schütteln zu. Wenn alles zugegeben, filtrirt man von dem allenfalls nicht gelösten Tolidin, resp. Benzidin ab und erhitzt das Filtrat auf dem Wasserbade. Man erhält dann eine hellgelbe Masse, welche abfiltrirt, mit Wasser und pyridinhaltigem Alkohol ausgewaschen und aus Pyridin oder Toluol umkrystallisirt wird; so dargestellt bildet das Dinitrodikresol schöne, hellgelbe Nadeln. Ausbeute von 50 Grm. Toluidin ca. 70 Grm. Dinitrodikresol. Der Schmelzpunkt liegt bei 270°. Die Masse bräunt sich dabei und sublimirt zum Theil. Die Analyse ergab:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{14}H_{10}(NO_2)_2(OH)_2$:
C	55,1	55,2 %
H	4,4	3,9 „
N	9,3	9,2 „

Das Dinitrodikresol wurde in ammoniakalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff reducirt. Das so erhaltene Diamidodikresol war identisch mit dem aus der Dikresoldicarbonsäure durch Nitriren und nachheriges Amidiren erhaltenen.[1]) Die Analyse des salzsauren Salzes ergab 22,50% Cl, während dasselbe 22,54% Cl enthält. Das schwefelsaure Salz dieses Amines ist in Wasser schwer löslich. Die freie Base zersetzt sich an der Luft. Durch Diazirung und Zerlegen mit heisser Schwefelsäure wurde noch das Tetraoxyditolyl dargestellt. Es ist ein angenehm riechendes Oel, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist, konnte aber nicht weiter untersucht werden, da das Gefäss zerbrochen wurde. Mit Eisenchlorid gab die wässrige Lösung einen gelblich weissen Niederschlag.

Das Dinitrodiphenol ist schwer analysenrein zu erhalten. Es sublimirt zwar, doch unter theilweiser Zersetzung. Die Stickstoffbestimmungen ergaben 9,6%, 11,3% und 11,6% N statt 10,15. Es schmolz bei 260°. Die Amidirung gelang wieder leicht in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff, doch wurde dass Amin nicht weiter untersucht, weil über dasselbe von anderer Seite gearbeitet wird.

e) Einwirkung auf Naphtylamine.

Die Naphtylamine geben, auf diese Weise behandelt, viel Dinitronaphtol; doch konnten geringe Mengen der Mononitronaphtole gewonnen werden. Erhitzt man diazirtes α-Naphtylamin, dem 2 Mol. Nitrit mehr als zur Diazirung nothwendig, zugesetzt waren, rasch auf dem Wasserbade und destillirt nachher mit Wasserdämpfen, so geht, wenn auch langsam, β-Nitro-α-naphtol (Schmelzp. 128°) über. Lässt man aber

[1]) Ber. 21, 1641.

eine gleiche Lösung 14 Tage bei 10°—15° stehen, filtrirt die ausgeschiedene braungelbe Masse ab und zieht sie mit kochendem Wasser aus, so erhält man gelbe Nadeln vom Schmelzp. 164°, entsprechend dem α-Nitro-α-naphtol. Aus β-Naphtylamin wurde das α-Nitro-β-naphtol erhalten. Zur Reinigung wurde das Natronsalz dargestellt, dieses mit Natronlauge gewaschen, in Wasser gelöst, und durch Salzsäure das Nitronaphtol abgeschieden (Schmelzp. 103°).

f) Einwirkung auf Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfonsäure.

Da bei beiden die Parastelle besetzt ist, so verläuft die Reaction sehr glatt. Man erhält beim Eindampfen der diazirten Lösung granatrothe Krystalle. Verharzung tritt nicht ein. Die Sulfongruppe lässt sich mit überhitztem Wasserdampfe abspalten und man erhält dann die entsprechenden Phenole, die durch ihren Schmelzpunkt bestimmt wurden, jedoch ist die Ausbeute daran schlecht. Mir ist es wenigstens nur gelungen, einen kleinen Theil des reinen Nitrophenols, resp. Nitrokresols zu erhalten. Auch

die Naphtionsäure

wurde auf gleiche Art behandelt. Die Bildung der Nitronaphtolsulfonsäure geht anscheinend glatt und ohne Verharzung vor sich, doch wurde das Produkt nicht näher untersucht.

Einwirkung von nascirender salpetriger Säure auf Phenole.

a) Auf Salicylsäure und deren Ester.

Wenn man Salicylsäure in Wasser suspendirt und soviel salpetrigsaures Natron zugiebt, dass auf 1 Mol. der ersteren 2 Mol. Nitrit kommen, so löst sich nach und nach die Salicylsäure. Setzt man dann so lange concentrirte Schwefelsäure zu, bis sich die Flüssigkeit auf ca. 60° erwärmt hat, und erhitzt weiter auf dem Wasserbade, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, so scheidet sich beim Erkalten ein Gemenge von Salicylsäure und Nitrosalicylsäure (Schmelzp. 228°) aus. Die Ausbeute an letzterer beträgt ungefähr 80% der angewandten Salicylsäure.

Viel besser wird die Ausbeute, wenn man in Eisessiglösung arbeitet. 10 Grm. Salicylsäure wurden in 100 Grm. Eisessig gebracht, dazu 25 Grm. salpetrigsaures Natron in kleinen Portionen unter Schütteln und Kühlung zufügt. Ist alles Nitrit eingetragen, so setzt man wenig englische Schwefelsäure hinzu. Unter heftiger Reaction erhitzt sich die Masse stark, und nach dem Erkalten gesteht der Inhalt zu einer gelben Krystallmasse. Abfiltrirt und mit Wasserdämpfen destillirt, geht keine Salicyl-

säure über. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man 11 Grm. Nitrosalicylsäure vom Schmelzpunkt 228°. Bei Anwendung dieses Verfahrens, welches allerdings kostspieliger als die Nitrirung mit Salpetersäure ist, erspart man die mühevolle Trennung der beiden Nitrosäuren. Wenn überhaupt die andere Nitrosäure entstanden war, so ist sie nur in sehr kleinen Mengen aufgetreten, und in den Mutterlaugen gelöst geblieben. Man kann gewiss mit einer geringeren Menge Eisessig auskommen, jedoch wurden keine Versuche in dieser Hinsicht angestellt.

Zur Darstellung der Nitrosalicylsäureester wurde ähnlich verfahren: Zu einer Lösung von 10 Grm. Salicylsäuremethyl in 50 Grm. Eisessig wurden 24 Grm. Natriumnitrit in der beschriebenen Weise zugesetzt, sodann englische Schwefelsäure zugefügt.

Die nach dem Erkalten ausgeschiedene und abfiltrirte Masse enthielt keinen mit Wasserdämpfen flüchtigen Antheil. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man 7 Grm. Nitrosalicylsäuremethylester vom Schmelzp. 88°. Aus den alkoholischen Mutterlaugen wurden noch 3,8 Grm. von etwas niedrigerem Schmelzpunkte erhalten, zum grössten Theil derselbe Ester.

10 Grm. Salicylsäureäthyl, 50 Grm. Eisessig, 22 Grm. Nitrit, wie oben angegeben, zusammengebracht und auf gleiche Art weiter behandelt, ergaben 7,5 Grm. zwischen 89° und 90° schmelzenden Nitroesters.

b) Einwirkung von salpetriger Säure auf Paraphenolsulfonsäure.

100 Grm. Phenol wurden mit 200 Grm. concentrirter Schwefelsäure 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Von diesem Gemische werden je 30 Grm. in 100 Grm. Wasser gebracht, sodann eine Lösung von 16 Grm. Natriumnitrit in 100 Grm. Wasser langsam zugesetzt; die Temperatur steige nicht über 15°. Nach zweitägigem Stehen haben sich schöne Krystalle (ca. 3,6 Grm.) abgeschieden, deren höchst eigenthümliches Verhalten zu einer näheren Untersuchung einladet. Dieselben sind hellgelb, bräunen und zersetzen sich bei etwa 150°, lösen sich in Wasser, Alkohol, Aether fast gar nicht. Durch Kochen mit Wasser, Säuren, Basen, durch Reductionsmittel etc. erfährt diese Verbindung Umwandlungen, welche näher untersucht werden sollen.

Da es mir selbst unmöglich ist, diese Versuche fortzusetzen, so hat Hr. stud. Mängner im hiesigen Laboratorium von Prof. von Meyer es unternommen, die schwebenden Fragen zu beantworten.

Leipzig, Ende Juli 1889.

Notiz über Oxymiazine (Oxypyrimidine);

von

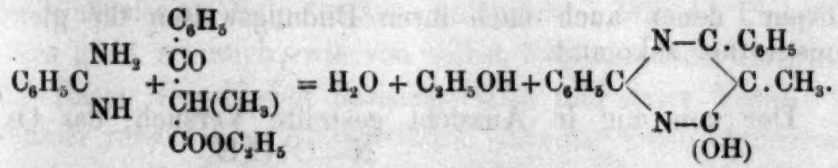
E. von Meyer.

Im Anschluss an meine Untersuchungen über die Polymerisation von Nitrilen[1]), sowie an die seitdem veröffentlichten wichtigen Arbeiten A. Pinner's[2]) über Oxypyrimidine will ich einige kurze Mittheilungen machen, welche zur Ergänzung der früheren Beobachtungen dienen sollen.

Zunächst mögen zwei Versehen berichtigt werden: nämlich die Angaben über die Schmelzpunkte des Amido- und des Oxy-Methyldiphenylmiazins.[3])

Das erstere schmilzt bei 168°, nicht bei 172°, die Oxyverbindung bei 250°, nicht bei 256°.

Herr R. Schwarze[4]) hat auf meine Veranlassung die eben genannten Basen näher untersucht und ihre Constitution durch Auffindung anderer Bildungsweisen endgültig festgestellt. — Das Amido-Methyldiphenylmiazin entsteht nach ihm durch Einwirkung von Natrium, sowie von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Cyanäthyl und Cyanphenyl. — Das Oxy-Methyldiphenylmiazin hat Hr. Schwarze durch Condensation von Benzamidin und Methylbenzoylessigäther dargestellt und damit den Beweis für die angenommene Constitution erbracht:



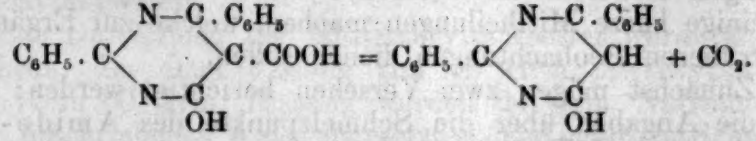
Durch Behandeln dieses Oxy-Methyldiphenylmiazins mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung habe ich das Methyl zu Carboxyl oxydiren können. Die Einwirkung geht, selbst in der Wärme, langsam voran; gleichzeitig wird der Geruch nach Ammoniak und Benzonitril bemerkbar, was auf eine weiter gehende Zersetzung hinweist. Aus der farblosen Lösung wird das Oxydationsprodukt mit verdünnter Salzsäure gefällt und sodann zur Beseitigung unangegriffener Oxybase mit verdünntem Ammoniak behandelt, welches die

[1]) Dies. Journ. [2] **38**, 336 u. **39**, 188 u. 262.
[2]) Ber. **22**, 1600, 1612 ff.
[3]) Dies. Journ. [2] **39**, 195 u. 197.
[4]) Hr. Schwarze wird über seine, die Polymerisation der Nitrile betreffenden Untersuchungen bald ausführlich berichten.

Carbonsäure löst. Das Filtrat liefert mit Salzsäure eine Fällung, welche aus Alkohol in schönen, schwach gelblichen Prismen krystallisirt; sie schmelzen unter Entwicklung von Kohlensäure bei 236°.

0,133 Grm. gaben 11,1 Ccm. N bei 10° und 760 Mm. Druck = 0,013287 Grm. = 10,0%. Die Verbindung $C_{17}H_{12}N_2O_3$ enthält 9,6% N.

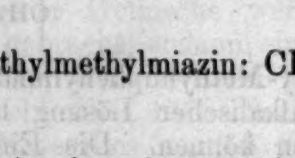
Man konnte erwarten, dass aus dieser Verbindung, dem Oxy-Carboxyldiphenylmiazin, durch Abspaltung von Kohlensäure das Oxydiphenylmiazin entstehen werde, gemäss der Gleichung:



Erhitzt man jene Verbindung im Diphenylaminbad auf 250° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung, so hinterbleibt eine gelbe, krystallinische Masse, welche von mässig concentrirter Kalilauge grösstentheils gelöst wird. Durch Fällen dieser Lösung mit Salzsäure, Digeriren des Niederschlages mit verdünntem Ammoniak und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Produkt in gelblichen, dünnen Nadeln von 280,5° Schmelzpunkt (uncorr.).

0,1163 Grm. gaben 11,7 Ccm. N bei 21° und 754 Mm. Druck = 0,01321 Grm. = 11,36% N; berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O$ 11,29%.

Obwohl der Schmelzpunkt einige Grade niedriger liegt, als der von Pinner für sein „Diphenyloxypyrimidin“[1]) ermittelte (284°), zweifle ich doch nicht an der Identität beider Körper, denen auch nach ihren Bildungsweisen die gleiche Constitution zukommt.

Der von mir in Aussicht gestellte Versuch, das Oxy-Methyläthylmethylmiazin:  aus Acetamidin und Propionylpropionäther darzustellen, ist von Hrn. Schwarze ausgeführt worden. Die dabei erhaltene Base von der erwarteten Zusammensetzung hat die Schmelztemperatur 167,5°, ist also mit der aus Kyanmethäthin erhaltenen „Oxybase“ (von 150° Schmelzp.) isomer. Meine aus theoretischen Gründen abgeleitete Vermuthung[3]), dass diese Base das Oxydiäthylmiazin sei, ist somit, wenigstens mittelbar, bestätigt worden.

Leipzig, August 1889.

---

[1]) Ber. 22, 1626.
[2]) Dies. Journ. [2] 39, 267.
[3]) A. a. O. S. 267.

Ueber die Sauerstoffsäuren des Jods

von

C. W. Blomstrand.

II. Die Jodsäure und Doppelsäuren derselben mit anderen Säuren.

Schon vor geraumer Zeit hatte ich mir zur Aufgabe gemacht, die hervorragende Bedeutung nachzuweisen, welche den Sauerstoffsäuren des Jods sowohl bezüglich der Sättigungscapacität der Grundstoffe, wie des allgemeinen Radicalbegriffes zuerkannt werden muss. In einem früheren Aufsatze[1]) habe ich die Ueberjodsäure in Rücksicht genommen und in Vergleich mit der Auffassung anderer Chemiker ihren rationellen Bau zu erörtern gesucht. Als Verbindung des siebenatomigen Jodes mit dem danach fünfwerthigen Radicale JO wäre sie eine normal 5-basische Säure, fast in jeder Hinsicht der dreibasischen Phosphorsäure entsprechend, gleichwie die Ueberchlorsäure mit dem Radicale ClO_3 nicht weniger genau der einbasischen Salpetersäure entspricht. Wie die Phosphorsäure giebt sie auch, wie von selbst folgt, je nach der Stärke der Basen verschieden basische Salze und unter Verlust von Wasser verschiedene Anhydrosalze. Aus der schon vorliegenden Erfahrung lässt sich jedoch der Schluss ziehen, dass die Anhydrosalze nicht nur wegen der viel loseren Bindung des Sauerstoffs bei weitem nicht so beständig sind, wie die als Vorbilder dienenden Anhydrophosphate, sondern auch bei weitem nicht in so wechselnder Zahl auftreten, wie man gewöhnlich annimmt, indem augenscheinlich in mancherlei Fällen, wo man sehr complicirte Anhydrosalze vorausgesetzt hat, nur vollkommen normale einfache Hydrosalze vorliegen. Ueberhaupt wäre die Säure nach erwähnter Auffassung ihres Baues sogar zu den in seltenem Grade regelmässigen Säuren zu zählen.

Es handelt sich jetzt um eine etwas eingehendere Behandlung der Jodsäure.

[1]) Dies. Journ. [2] **34**, 433.

Die Verbindungsverhältnisse der Jodsäure sind überhaupt viel einfacher als diejenigen der Ueberjodsäure. In den gewöhnlichen Salzen regelmässig einatomig und einbasisch, wäre sie ohne weiteres ein Analogon der Salpetersäure.

Es ist bekanntlich die Existenz von sauren Alkalisalzen mit zu dem neutralen Salze addirter Jodsäure oder gewissermassen in ähnlicher Weise Schwefelsäure, welche doch in Bezug auf die rationelle Auffassung hier sogar grössere Schwierigkeiten veranlasst hat, als bei der allerdings nur scheinbar mehr verwickelten Ueberjodsäure.

Das einfachste ist natürlich, wenn man, wie z. B. Roscoe[1]), diese Salze als rein molekulare Verbindungen der Säure mit dem normalen Salze auffasst. Wenn man an der unveränderlichen Einatomigkeit des Jodes festhält, bleibt natürlich nichts anderes möglich.

Eine von den sonst gewöhnlichen sehr abweichende Auffassung ist die von J. Thomsen[2]) ausgesprochene, indem er wegen der sauren Salze, sowie aus anderen Gründen, die Säure mit verdoppeltem Molekül als zweibasisch annehmend, ihre Formel als $J.JO_6H_2$ mit der der Ueberjodsäure als $H_3.JO_6H_2$ zusammenstellt und dem zu Folge die eine Säure als Substitutionsprodukt der anderen ansieht. Ich erlaube mir dabei nur zu bemerken, dass es in jedem Falle der sonst überall so deutlich hervortretenden einfachen Gesetzmässigkeit rücksichtlich des Atomwerthes sowie der elektrochemischen Beziehungen gar zu sehr widersprechen möchte, wenn, wie angenommen wird, 1 Atom Jod denselben Platz einnehmen sollte, wie drei Wasserstoffatome, die sonst normal durch Metalle, wie Blei, Silber u. s. w., vertreten werden, und andererseits, wenn dem zu Folge der einfache Oxydationsprocess, wodurch die Jodsäure in Ueberjodsäure sich überführen lässt, als Austausch von Jod gegen Wasserstoff aufzufassen wäre. Der verschiedene Atomwerth der zwei Jodatome der Säure könnte übrigens schon an und für sich als allzu willkürlich erscheinen.

Ueber die Sättigungscapacität des Jods in der Jodsäure kann natürlich von meinem Standpunkte aus kein Zweifel ob-

---

[1]) Lehrb. 1, 234.

[2]) Ber. 7, 114.

walten. Mit den Formeln J_2O_5, $HOJO_2$, $KOJO_2$ u. s. w. ist die Fünfatomigkeit gegeben und andererseits damit auch die Möglichkeit, die sauren Salze atomistisch aufzufassen.

Wenn ich also vor längerer Zeit (vergl. Gmelin-Kraut's Handbuch Abth. 1, 2, S. 299) für Kalium-bi- und tri-jodat atomistische Formeln vorschlug,

$$\left(\begin{matrix} K.O \\ O \\ K.O \end{matrix}\begin{matrix} JO.O.JO_2 \\ \\ JO.O.JO_2 \end{matrix} \quad \text{und} \quad K.O.JO\begin{matrix} O.JO_2 \\ \\ O.JO_2 \end{matrix}\right),$$

handelte es sich eigentlich nur um Beispiele von solchen, erst bei Annahme der Sauerstoffatomigkeit möglichen Formeln. Näher auf die Frage über die Lagerung einzugehen, war damals nicht meine Absicht. Uebrigens litten sie an dem Fehler, dass nach damaligen Angaben die Salze als wasserfrei oder als Verbindungen des Anhydrides und nicht, wie es wirklich der Fall ist, des Hydrates angenommen wurden. Bezüglich der Formeln, welche nach denselben allgemeinen Principien und mit Besserung dieses Fehlers von Michaelis (in der von ihm redigirten Auflage von Graham-Otto's Lehrb. 1, S. 478) gegeben worden sind, möchte allerdings, und vielleicht in noch höherem Grade, dasselbe gelten. Alles, was sich über dieselben sagen lässt, ist, dass sie der Fünfatomigkeit des Jodes nicht widersprechen. Gegen die Formel des Bijodates

$$\begin{matrix} KO.JO.O.J(OH)_2.OK \\ JO_2.\dot{O} \qquad \dot{O}.JO_2 \end{matrix}$$

wäre allerdings mit gutem Rechte zu bemerken, dass die gedachte Substitution (von O in JO_2 gegen OH oder OK) all zu weit getrieben worden ist. Dass sich auch das letzte Sauerstoffatom der Jodsäure gegen OH, OK u. s. w. austauschen lässt, ist gewiss mehr als unwahrscheinlich.

Bei der durch eigene Versuche gewonnenen besseren Kenntniss von den sauren Jodsäurederivaten habe ich auch Anlass gefunden, auf die rein theoretische Frage über die Constitution der Jodsäure näher einzugehen. Die Ergebnisse dieser Studien sollen, theoretisch so wie experimentell, im Folgenden kurz dargelegt werden.

Um eine Sauerstoffsäure, wie hier die Jodsäure, völlig zu charakterisiren, ist es überhaupt nicht genug, den Atomwerth

des betreffenden Grundstoffes (die Fünfatomigkeit des Jodes) zu kennen. Man muss auch die Frage beantwortet haben: welches und wie zusammengesetzt ist das in der Säure wirksame Radical?

Nach der Zusammensetzung der neutralen Salze, wie $KOJO_2$ und $KONO_2$, zu urtheilen, giebt es keinen Anlass, zwischen Jodsäure und Salpetersäure irgend einen anderen Unterschied anzunehmen, als dass sie Verbindungen sind verschiedener Grundstoffe. Jod und Stickstoff wirken beide in ähnlicher Weise fünfatomig ($\overset{V}{J}$ und $\overset{V}{N}$), die Radicale JO_2 und NO_2 entsprechen vollständig einander.

Aber das Kaliumjodat verbindet sich mit im Ueberschuss zugesetzter Jodsäure, ganz wie das Kaliumsulfat mit Schwefelsäure im Ueberschuss, zu sogenanntem saurem Salze, andererseits, ebenfalls unter reiner Addition, z. B. mit saurem Kaliumsulfat zu einer eigenthümlichen Art von Doppelsalz mit zwei Säuren. Aehnliche additionelle Verbindungen finden sich bei der Salpetersäure nicht. Es muss dies seine besondere Ursache haben. Das chemisch thätige Radical der Jodsäure kann nicht derselben Art sein, wie das der Salpetersäure.

Um die Ueberjodsäure und was für ihre chemische Thätigkeit bezeichnend ist, recht zu verstehen, war es nur von Nöthen, sie mit der gewöhnlichen (ortho-) Phosphorsäure genau zu vergleichen. Die Radicale JO und PO entsprechen in Allem einander, natürlich ausgenommen die Verschiedenheiten, welche aus dem verschiedenen Atomwerthe der Grundstoffe ($\overset{VII}{J}$ und $\overset{V}{P}$) und ihrer verschiedenen Verwandtschaft zum Sauerstoff unerlässlich folgen müssen.

Es hat mir ebenso unzweifelhaft erscheinen müssen, dass die Jodsäure in ganz ähnlicher Weise der sogenannten Metaphosphorsäure entspricht.

Um einerseits den nahen Zusammenhang mit der Orthophosphorsäure, andererseits den wesentlichen Unterschied von der Salpetersäure, Chlor- und Bromsäure auszudrücken, muss die Formel der Metaphosphorsäure HO.PO.O, statt $HO.PO_2$, geschrieben werden. Es wird dadurch angezeigt, dass die Säure nicht nur insofern ein Anhydroderivat der Phosphorsäure $(HO)_3PO$ ausmacht, dass sie daraus unter Verlust von

H_2O entstehen kann, sondern auch darin immer noch den wesentlichen Charakter derselben beibehält, dass das eigentliche Radical fortwährend dasselbe ist wie vorher (Phosphoryl PO mit einem Atom Sauerstoff), das andere Sauerstoffatom dagegen, welches als Rest des Hydroxylsauerstoffs zurückgeblieben ist, fortwährend wie dieses beweglich und leicht in Reaction zu bringen.

In derselben Weise wäre die Formel der Jodsäure $HO.JO.O$ oder $JO\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$ und nicht $HO.JO_2$ oder $JO_2.OH$ zu schreiben.

Wie die Ueberjodsäure, mit der Ueberchlorsäure verglichen, so könnte also auch die Jodsäure in Vergleich mit der Chlorsäure und Salpetersäure zu dem naheliegenden Satze berechtigen, dass in der Chlorgruppe das Jod in derselben Weise dem Phosphor der Stickstoffgruppe, wie das Chlor (und Brom) dem Stickstoff selbst, mehratomig wirkend entspricht.

Wohl liesse sich hiergegen einwenden, dass auch die Salpetersäure als Metasäure einer entsprechenden Orthosäure H_3O_3NO oder $NO(OH)_3$ betrachtet werden kann und oftmals betrachtet worden ist. Als unabweisbares experimentelles Factum bleibt doch immer, dass sie nicht als Anhydrosäure eine grössere Beweglichkeit des einen Sauerstoffatoms zu erkennen giebt. In Bezug auf die besondere Schwierigkeit oder vielleicht Unmöglichkeit, in die volle Orthoform übergeführt zu werden, kommt die Jodsäure aus irgend einer Ursache der Salpetersäure näher. Dreibasische Jodate scheinen völlig zu fehlen. Die chemische Thätigkeit als Säure ist übrigens ganz die der Metaphosphorsäure, welche wenigstens auch ihrerseits gar nicht leicht in die Orthoform übergeht.

Als reine Ergebnisse der Erfahrung, ohne jede Rücksicht auf den äussersten Grund dieses verschiedenen Verhaltens der verschiedenen Grundstoffe,wären also, in Formeln ausgedrückt, die Radicale:

1. Der Phosphorsäure und Ueberjodsäure $\overset{V}{P}O$ und $\overset{VII}{J}O$.
2. Der Metaphosphorsäure und Jodsäure $\overset{V}{P}O.O$ u. $\overset{V}{J}O.O$.
3. Der Salpetersäure, Chlor- u. Bromsäure $\overset{V}{N}O_2$, $\overset{V}{Cl}O_2$, $\overset{V}{Br}O_2$.
4. Der Ueberchlorsäure . . . . . $\overset{VII}{Cl}O_3$.

In Worten ausgesprochen könnte es demgemäss heissen: Phosphor und Jod theilen gemeinschaftlich die Eigenschaft, dass in den Säuren nur ein einziges Sauerstoffatom mit der besonderen Stärke gebunden eingeht, dass es als entschiedener Bestandtheil des eigentlichen Radicales gerechnet werden muss. Finden sich zwei, so ist das eine leicht beweglich. Bei Stickstoff, Chlor und Brom giebt es dagegen keinen Anlass, die beiden Sauerstoffatome mit verschiedener Stärke gebunden oder in verschiedener Weise dem Radicale angehörend zu denken.

Es wären also, beiläufig gesagt, $PO.O$ und $JO.O$ die rationellen Ausdrücke für die Radicale der Säuren neben den empirischen PO_2 und JO_2, gleichwie z. B. für das Radical des Alkohols $CH_3.CH_2$ neben C_2H_5.

Worin liegt denn die Bedeutung dieser durch die Formel anzugebenden grösseren Beweglichkeit des einen Sauerstoffatomes? Die Antwort auf diese Frage ergiebt sich von selbst.

Sie ist natürlich in denselben Umständen zu suchen, welche es zu einer sehr wichtigen Entdeckung machten, wenn endlich erkannt wurde, dass die Formel des Aldehydes nicht, wie man lange Zeit annahm, $C_2H_3O.H$, sondern $C_2H_4.O$ ist, also mit dem Sauerstoffe extraradical und in gewöhnlicher Weise beweglich.

Wenn wir den Sauerstoff als Amphid oder als amphogen wirkend bezeichnen, so wollen wir bekanntlich damit einen Ausdruck geben für die so wesentlich bezeichnende Eigenschaft dieses wichtigen Grundstoffes, mit besonderer Begierde zwei verschiedene Radicale zu binden, am besten allerdings, wenn sie ganz entgegengesetzter Natur sind. Aber sogar wenn es keine andere Gelegenheit giebt, als zur Bindung desselben Radicals zwei Mal, kann sich diese bemerkenswerthe Eigenschaft leicht geltend machen. Besonders die organische Chemie bietet dafür zahlreiche Beispiele. So gehört dazu das Zusammentreten von zwei oder mehreren Molekülen des genannten Aldehydes zu polymeren Formen desselben, indem jedes Sauerstoffatom zwei C_2H_4 bindet, nach der Formel:

$$C_2H_4.O + C_2H_4.O = C_2H_4\overset{O}{\underset{O}{}}C_2H_4 \text{ u. s. w.}$$

Es ist hinreichend bekannt, dass die **Metaphosphorsäure** sich ganz besonders dadurch von der Salpetersäure unterscheidet, dass sie, und zwar vorzüglich leicht, ähnliche **Condensationsprodukte** oder **polymere Formen** auftreten lässt.

Die Möglichkeit einer solchen Condensation ist an sich gegeben, wenn nach der Formel HO . PO . O das eigentliche Radical der Säure PO und nicht PO_2 ausmacht. Wie aber die Condensation vor sich geht, oder die **Zusammensetzung der entstandenen Condensationsprodukte**, lässt sich hier viel schwieriger entscheiden, weil wegen der gleichzeitigen Gegenwart eines Anhydrid- und eines Hydrattheiles die Reaction nach zwei verschiedenen Richtungen verlaufen kann.

Bei Annahme reiner **Anhydridreaction** (wie bei der Condensation des Aldehydes) würden sich folgende Formeln ergeben:

1. $HO.PO.O + O.PO.OH = HO.PO\overset{O}{\underset{O}{}}PO.OH$, **Dimetaphosphorsäure**, und bei fortgesetzter Verdichtung in ähnlicher Weise:

2. $\begin{array}{l} HO.PO.O \\ \quad\;\; \dot{O} \quad \dot{P}O.OH \\ HO.\dot{P}O.\dot{O} \end{array}$ und 3. $\begin{array}{l} HO.PO.O.PO.OH \\ \quad\;\; \dot{O} \quad\;\; \dot{O} \\ HO.\dot{P}O.O.\dot{P}O.OH, \end{array}$

Tri- und Tetrametaphosphorsäure.

Wenn man dagegen eine gegenseitige Reaction zwischen dem Anhydrid- und Hydrattheile (wie z. B. zwischen Kalk und Wasser: $CaO + H.OH = Ca\overset{OH}{\underset{OH}{}}$) annimmt, so wären die Formeln:

1. $HO.PO.O + HO.PO.O = HO.PO\overset{O.PO.O}{\underset{OH}{}}$ oder $(HO)_2PO.O.PO.O$.

2. $(HO)_2PO.O.PO.O + HO.PO.O =$

$$(HO)_2PO.O.PO\overset{O.PO.O}{\underset{OH}{}}.$$

3. $(HO)_2PO.O.PO(OH).O.PO.O + HO.PO.O =$
$(HO)_2PO.O.PO(OH).O.PO(OH).O.PO_2$,

Di-, Tri- und Tetrametaphosphorsäure.

Formeln, wie die hier bei Annahme reiner Anhydridreaction nothwendig sich ergebenden, finden sich vorgeschlagen von Roscoe (Lehrb. 1, S. 421), wenn auch immer noch die Formel $HO.P\overset{O}{\underset{O}{}}$ mit dreiatomigem Phosphor und sich selbst bindendem Sauerstoff als wahrscheinlichster Ausdruck für die Metasäure angenommen wird. Die Gründe sind von selbst gegeben, welche von meinem Standpunkte aus gegen eine solche Auffassung sprechen.

Die Formeln nach der Hydratreaction kommen ihrerseits denjenigen ziemlich nahe, welche von Michaelis (Graham-Otto's Lehrb. 11, S. 273) vorgeschlagen werden. Es liesse sich jedoch gegen dieselben bemerken, dass wegen der Auffassung der Reaction als eine Art von Substitution das für dieselbe wesentlich Bezeichnende fast gänzlich verloren geht, indem mit dem Anhydride $PO_2.O.PO_2$ (ohne jeden Zweifel richtiger $PO.O_3.PO$) als Ausgangspunkt die Annahme gemacht wird, dass zunächst gebildete Dimetasäure $PO_2.O.PO(OH)_2$ durch Substitution von H in dem einen OH gegen den einatomig wirkenden Complex $PO(OH)_2$ ihrerseits zu Trimetasäure $PO_2.O.PO\overset{O.PO(OH)_2}{\underset{OH}{}}$ übergeführt werde, ferner diese in derselben Weise zu Tetrametasäure $PO_2.O.PO\overset{OPO(OH)_2}{\underset{OPO(OH)_2}{}}$ u. s. w., ohne dass es dabei recht begreiflich wird, worauf eine solche Substitution eigentlich beruht oder warum nicht auch das andere PO_2 an der Reaction Theil nimmt.

In Bezug auf den Vorzug der einen oder anderen der beiden Formulirungsweisen könnte allerdings schon die merkliche Beständigkeit der condensirten Metaphosphorsäuren, wie etwa der Trimetasäure, am ehesten für die zuerst angeführte mit einerseits nur geschlossenen Ketten, andererseits vollkommen symmetrischem Baue (OH an jedem der P-Atome) sprechen. Dass sie aber wirklich die allein richtige ist, beweisen ganz unverkennbar die Bildungsreactionen, auch in diesem Falle die ohne Vergleich wichtigsten, bei welchen nicht

die Säure selbst, sondern ein Salz derselben mit einem Atom Metall (oder richtiger mit einer Metalleinheit) unter starker Glühhitze zwangsweise in irgend eine Form der Metasäure übergeht. Eine Wahl giebt es hier nicht, z. B. mit Natrium müssen sich folgende Formeln nothwendig ergeben:

$$NaO.PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}PO.ONa - 2H_2O = NaO.PO\begin{matrix}O\\O\end{matrix}PO.ONa$$

$$NaO.PO(OH)_2 + 2(HO)_2PO.ONa - 3H_2O = NaO.PO.O.PO.ONa$$

$$\dot{O} \quad \dot{O}$$

$$PO.ONa.$$

Auch die successive Ueberführung des Anhydrides der Phosphorsäure zu Hydraten lässt sich am einfachsten nach derselben Auffassung erklären:

$$POOPO + HOH = HO.PO\begin{matrix}O\\O\end{matrix}PO.OH \text{ Dimetaphosphorsäure.}$$

$$POOPO + 2HOH = (HO)_2PO.O.PO(OH)_2 \text{ Pyrophosphorsäure.}$$

$$POOPO + 3HOH = (HO)_3PO + PO(OH)_3 \text{ Orthophosphorsäure.}$$

Dass bei der ersten Reaction eine Theilung in 2 Mol. einfacher Metaphosphorsäure vor sich geht, wäre sogar hiernach wenig wahrscheinlich. Die Existenz einer Monometasäure ist vollkommen hypothetisch.

In jedem Falle ist es nicht PO_2 sondern PO, welches den festen Grund hergiebt, worauf die verschiedenen Condensationsprodukte aufgebaut werden.

Was nun die Jodsäure betrifft, so fehlen zunächst gänzlich die bei der Metaphosphorsäure so wichtigen Reactionen bei Glühhitze. Also ausschliesslich auf nassem Wege entstehend, müssen andererseits die Condensationsprodukte wegen der viel schwächeren Bindung des Jodes an Sauerstoff sowohl leichter gebildet, wie leichter zersetzt werden, als die entsprechenden Derivate der Metaphosphorsäure. In jedem Falle muss jedoch der Verlauf der Reactionen von vornherein in derselben Weise zweierlei Art sein können wie bei diesen.

So wären nach der Anhydridreaction die Bildungsformeln für die sauren Kaliumsalze:

1. $KO.JO.O + O.JO.OH = KO.JO\overset{O}{\underset{O}{}}JO.OH$, Kaliumbijodat.

Es lässt sich natürlich gar wohl annehmen, dass auch das neutrale Salz eine ähnliche Combination von 2 Mol. des einfachen Salzes, so wie die Säure selbst von 2 HO.JO.O, ausmache. Es wäre also auch von meinem Standpunkte aus gar nicht unwahrscheinlich, was von J. Thomsen (vergl. S. 306) bezüglich der Eigenschaft der Säure, bei verdoppelter Formel zweibasisch zu wirken, vorausgesetzt worden ist. Uebrigens hindert natürlich auch nichts, das Molekül noch einmal verdoppelt anzunehmen nach folgender Formel:

$$\begin{array}{c} KO.JO.O.JO.OH \\ \dot{O} \quad \dot{O} \\ KO.\dot{J}O.O.\dot{J}O.OH. \end{array}$$

Es wäre ja sogar nicht undenkbar, dass der Trimorphismus des Salzes in irgend einer Weise mit dieser Möglichkeit von verschiedenen polymeren Formen zusammenhänge. Ebenso:

2. $KO.JO.O + 2O.JO.OH = K.O.JO\dot{O}$
$O.\dot{J}O.OH.$

Wenn man dagegen die Hydratreaction annimmt, so wären die Formeln zulässig:

1. $KO.JO.O + HO.JO.O = KO.JO\overset{O.JO.O}{\underset{OH}{}} =$
$KH.O_2.JO.O.JO.O$ und

2. $KH.O_2.JO.O.JO.O + HO.JO_2 =$
$KH.O_2.JO.O.JO(OH).O.JO_2.$

Bezüglich der Wahl zwischen den beiden Ausdrücken bleiben wir hier viel mehr im Ungewissen als bei der Metaphosphorsäure. Wie schon bemerkt, kommen die Glühreactionen bei Gegenwart von Metall hier gar nicht in Betracht. Nur das nähere Studium dieser Condensationsprodukte überhaupt kann einigermassen zur Anleitung dienen.

Das Produkt der Zusammenlagerung von Kaliumjodat mit Kaliumhydrosulfat wäre nach denselben Principien, einfach oder verdoppelt:

$KO.SO_2.O.JO\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}KO.SO_2.O.JO.OK\\ \dot{O}\\KO.SO_2.O.JO.OK\end{matrix} + H_2O$, Kaliumjodatosulfat.

Weil andere analoge Verbindungen in ähnlicher Weise gebaut sein müssen, so mag für jetzt auf das im Folgenden über dieselben mitgetheilte hingewiesen werden.

Eine ganz eigenthümliche Classe der hierzu gehörigen Verbindungen sind die Doppelsalze von Alkalijodaten mit Haloidsalzen, z. B. das, wie es scheint, von allen am vollständigsten studirte Kaliumchlorojodat

$$KOJO_2 + HOJO_2 + KCl.$$

Allerdings lässt sich auch dieses Salz nach denselben Gründen wie die im Vorigen erwähnten atomistisch auffassen, indem das Chlor als Substituent für Sauerstoff angenommen wird nach der durch Verdoppelung erhaltenen Formel:

$$K_4Cl_2J_4H_2O_{12} = \begin{matrix}KO.JCl_2.O.JO.OK\\ \dot{O}\quad\quad\dot{O}\\KO.JO.O.JO.OK\end{matrix} + H_2O.$$

Die von Marignac[1]) hervorgehobene krystallographische Aehnlichkeit dieses Körpers mit einer von den drei Formen des Bijodates könnte möglicherweise laut dieser Formel auf Aehnlichkeit im chemischen Baue zurückgeführt werden (vergl. S. 314 das Bijodat mit verdoppeltem Mol.). Uebrigens giebt bekanntlich das Jodtrichlorid Salze mit den Alkalimetallen. Das Kaliumsalz wäre rationell $K.Cl.Cl.JCl_2$, also mit dem hier angenommenen Radicale der Säure. — Es giebt aber andererseits Verbindungen dieser Art, die, wie das Natriumsalz $3\,NaCl + 2NaOJO_2 + 9\,H_2O$, der Analyse nach so zusammengesetzt sind, dass sie in keiner Weise eine atomistische Formulirung zu erlauben scheinen und also bis auf weiteres als rein molekulare Zusammenlagerungen aufgefasst werden müssen. Der Vollständigkeit wegen habe ich sie jedoch hier erwähnen wollen.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen gehe ich zum experimentellen Theile dieser Untersuchung über.

---

[1]) Gmelin-Kraut, II, S. 83.

Doppelsäuren mit Jodsäure.

Zur Bestätigung der Ansichten, zu denen ich in Betreff des nahen Zusammenhanges zwischen Jodsäure und Phosphorsäure gelangt war, fand ich mich zunächst, schon im Jahre 1885, veranlasst, nach Gegenstücken zu dem schon seit lange bekannten, aber immer noch fast ganz alleinstehenden Doppelsalze mit Schwefelsäure zu suchen. Aus naheliegenden Gründen wurde der erste Versuch mit Molybdänsäure gemacht. Der Versuch gelang und führte mit sich andere, theils mit erwünschtem Resultat, wie bei Chromsäure und Wolframsäure, theils ohne solches, wie vor Allem bei der Phosphorsäure selbst. Die besonderen Schwierigkeiten, welche von Anfang an die Analyse der jodhaltigen Molybdänsalze darbot, trugen nicht unwesentlich dazu bei, dass ich gelegentlich bei den Vorversuchen stehen blieb und, anderen Arbeiten, womit ich beschäftigt war, den Vorzug gebend, die eingehendere Untersuchung für längere Zeit aufschob. Der endliche Abschluss meiner Darlegung, die Sauerstoffsäuren des Jods betreffend, ist somit länger als sonst nöthig verzögert worden.

Rücksichtlich der von mir angewandten analytischen Bestimmungsmethoden mag im Zusammenhang hiermit erwähnt werden, dass ich mich bei Wiederaufnahme der Untersuchung veranlasst gefunden habe, eine Bestimmungsmethode auf trocknem Wege zu versuchen, welche vorzüglich in Betreff des Jodes, wie sich auch durch die Versuche bestätigte, auf einmal einfacher und sicherer als die vordem benutzten auf nassem Wege (Reduction durch H_2S oder SO_2 u. s. w.) zum Ziele führen möchte. Die Probe, z. B. von Kaliummolybdatojodat, befindet sich in einer kleinen, am einen Ende zugeblasenen Röhre von schwer schmelzbarem Glase (statt im Platin- oder Porzellanschiffchen, das in gewöhnlichen Fällen wegen Spritzens der erhitzten Substanz nicht anwendbar ist) und so abgepasst, dass sie mit einer Unterlage von Platinblech leicht in das Erhitzungsrohr (ein gewöhnliches Verbrennungsrohr) eingeführt werden kann. In gehörigem Abstand davon wird ein dicht zusammengerolltes Silberblech, der vollen Weite des Rohres entsprechend, eingelegt. Am anderen Theile des Rohres ist, gleichwie bei der gewöhnlichen

organischen Verbrennung, ein Chlorcalciumrohr angebracht und danach ein Aspirator, wodurch in gehörig langsamem Strome Luft durchgesaugt werden kann, nachdem sie natürlich zuerst einen guten Trockenapparat passirt hat. Dass der geschlossene Theil der kleinen Proberöhre das Zurücktreten des Jodgases erschwert, ist auch ein wesentlicher Vorzug derselben vor dem offenen Schiffchen. Um diesem Zurücktreten vollständig vorzubeugen, muss man übrigens beim Erhitzen besondere Vorsicht anwenden, weil bei zu starker Entwicklung von Jodgas, wie es von selbst folgen muss, die Luftsaugung, eben wann sie am meisten von Nöthen ist, auf einmal aufhört. Während der ganzen Zeit der Erhitzung des Proberöhrchens, zuletzt bei möglichst guter Glühwärme, muss auch das Silberblech, vor Allem im hinteren Theile, stark erhitzt werden. Ein Nachlassen hierin kann leicht den ganzen Versuch unnütz machen.

Als Glührest bleibt natürlich molybdänsaures Kali. Das Jod findet sich als Jodsilber an dem hinteren Ende des Silberbleches (gewöhnlich in einer Länge von 2—3 Cm.) Ein ganz besonderer Vortheil ist die Möglichkeit einer gleichzeitigen genauen Bestimmung des Wassers. Wenn die Base Ammoniak ist, so wird der Wasserstoff darin zu Wasser verbrannt. Das wirkliche Wasser und das neu gebildete kann in diesem Falle bei gehöriger Vorsicht jedes für sich aufgesammelt und gewogen werden.

Ich mache den Anfang mit dem schwefelsauren Salze, welches ich, sowohl wegen der sehr abweichenden älteren Angaben darüber, wie vor Allem, um an einem im Voraus wohlbekannten Körper die Zuverlässigkeit der Methode zu prüfen, auch dargestellt und analysirt habe.

1. Jodsäure und Schwefelsäure.

Kaliumsulfatojodat.

Schon 1830 durch Serullas entdeckt und zuerst beschrieben, ist das Salz später von Millon, Rammelsberg und Marignac untersucht worden. Die Resultate sind sehr verschieden, was sich wohl nur durch unreines Material bei den älteren Untersuchungen erklären lässt. So sollte aus Serullas' Analyse folgen: K_2O, J_2O_5, SO_3, aus Millon's dasselbe $+ H_2O$, aus Rammelsberg's nach neuerdings gemachter neuer Berech-

nung (Chem. Abhandl. 1888, S. 32) $7K_2O$, $2H_2O$, $3J_2O_5$, $12SO_3$ oder, wie auf derselben Stelle angenommen wird, atomistisch $KH_2J_2O_9 + 6KHSO_4$, endlich aus Marignac's:

$2K_2O$, H_2O, J_2O_5, $2SO_3$ oder $KOJO_2 + KHO_2SO_2$.

Ich bin meinestheils zu ganz denselben Resultaten wie Marignac gelangt.

Nach der älteren Darstellungsmethode wurde aus einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von jodsaurem Kali zuerst Trijodat, dann dieses Salz erhalten (Rammelsberg a. a. O.)

Ich habe es am besten gefunden, berechnete Mengen von Kaliumpyrosulfat (1 Mol.) und Jodat ($1^1/_2$ Mol.) anzuwenden. Aus der ziemlich concentrirten Lösung setzten sich bald milchweisse, rundliche Krystallaggregate von saurem Jodat ab. Nach Verlauf einiger Tage (bei freiwilliger Verdampfung in freier Luft) fingen sie an, sich aufzulösen und durch wohl ausgebildete, durchscheinende, glänzende Prismen zu ersetzen, die allmählich den Platz von jenen vollständig und ohne jede Beimischung fremder Krystalle einnahmen. Bei erneutem Versuch war das Verhalten dasselbe.

Nach krystallographischer Bestimmung von Dr. Mats Weibull war das Salz „vollständig identisch mit dem von Marignac untersuchten."

Bei der Analyse in angegebener Weise wurden aus 0,5342 Grm. Substanz erhalten: 0,1935 Grm. Jod, entsprechend 0,06095 Grm. Sauerstoff, 0,014 Grm. Wasser und als Glührest 0,2655 Grm. Kaliumsulfat.

Daraus in Procenten, mit den nach Marignac's Formel berechneten verglichen, ergiebt sich:

		Berechnet:	Gefunden:
$2K_2O$	188,4	26,90	26,88
$2SO_3$	160,0	22,84	22,82
J_2	254,0	36,27	36,22
O_5	80,0	11,42	11,41
H_2O	18,0	2,57	2,62
	700,4	100,00	99,95

Ohne Rücksicht auf die volle Bestätigung von Marignac's Resultat ist die nahe Uebereinstimmung zwischen Analyse und Rechnung in doppelter Beziehung bemerkenswerth. Sie beweist erstens, dass das Salz völlig rein war, was allerdings um so bemerkenswerther erscheinen muss, weil es nicht umkrystallisirt und überdem nicht direct aus der Lösung ab-

gesetzt, sondern allmählich unter Verdrängung eines anderen, an sich schwerer löslichen, entstanden war. Zweitens wird die Zweckmässigkeit der Untersuchungsmethode hinreichend dadurch bewiesen. Die Jodsäure hat vollständig ihren Jodgehalt in Form von freiem Jod abgegeben, das Silber vollständig das freie Jod gebunden. Es verdient übrigens auch bemerkt zu werden, dass sich durch einen einfachen Glühversuch sämmtliche Bestandtheile eines wasserhaltigen Salzes von zwei Säuren mit aller Genauigkeit bestimmen liessen, was natürlich allein dadurch möglich geworden ist, dass Schwefelsäure und Kali von Anfang an im Verhältnisse des neutralen Salzes zugegen gewesen sind und also besondere Prüfung des Glührestes nicht von Nöthen war.

Wie ich schon früher erwähnt habe, ist die Formel des Salzes:

$$2K_2O,\ H_2O,\ J_2O_5,\ 2SO_3 \text{ oder } KOJO_2 + KHO_2SO_2$$

und demnach atomistisch geschrieben:

$$KO.SO_2.O.JO\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix} \text{ oder } KO.JO\begin{matrix}O.SO_2.OK\\OH\end{matrix}.$$

Diese einfachst mögliche Formel mag als solche vor der durch Verdoppelung (vergl. S. 315) erhaltenen den Vorzug haben. Die wahre Grösse des Moleküls wäre noch endgültig zu ermitteln.

Der Reactionsverlauf bei der von mir angewandten Darstellungsmethode wäre also in Allem derselbe, wie überhaupt beim Ueberführen des extraradicalen Anhydrosauerstoffs zum amphogen wirksamen:

$$KO.JO.O + HO.SO_2.OK = KO.JO\begin{matrix}O.SO_2.OK\\OH\end{matrix} \text{ oder}$$

$$KH.O_2.\overset{V}{J}O.O.\overset{VI}{S}O_2.OK.$$

In diesem Falle ist der Verlauf gar nicht zweifelhaft, weil hier (in der Lösung) nur ein einziges Anhydrid zugegen ist.

Die entsprechende Säure, Sulfatojodsäure oder Jodatoschwefelsäure liesse sich also schreiben:

$$\begin{matrix}H_2.O_2.JO\\H\ .O\ .SO_2\end{matrix}O \text{ oder, wenn man so will, verkürzt } H_3.O_3.\overset{VI\ V}{S}JO_4.$$

Die Säure wäre demnach dreiatomig, aber in jedem Falle mit den Alkalimetallen nur zweibasisch wirkend.

Die Zusammensetzung der Säure entspräche übrigens vollständig derjenigen der Pyroschwefelsäure, mit welcher sie auch die leichte Zersetzbarkeit theilt, und der Pyrophosphorsäure, oder sie wäre dem Baue nach eine vollkommene Uebergangsform zwischen beiden.

2. Jodsäure und Molybdänsäure.

Eine einigermassen concentrirte Lösung von Jodsäure giebt mit gewöhnlicher Molybdänflüssigkeit (Ammon-molybdat in Salpetersäure gelöst) eine starke weisse Fällung. Die vorausgesetzte Analogie mit der Phosphorsäure war dadurch bewiesen, und der Ausgangspunkt für andere Versuche ähnlicher Art damit gegeben.

Das Charakteristische für die Molybdänjodsäure ist also, gleichwie für die Molybdänphosphorsäure, die Schwerlöslichkeit des Kalium- und Ammoniumsalzes auch bei Gegenwart freier Salpetersäure, während das Natriumsalz leicht löslich ist.

Kaliummolybdatojodat.

K_2O, J_2O_5, $2MoO_3$, $4H_2O$ oder $KOJO_2 + MoO_3 + 2H_2O$.

Die Bereitung dieses Salzes ist sehr einfach. Eine wässrige Lösung von Natriummolybdat und Jodsäure giebt mit Salpetersäure im Ueberschuss leicht vollkommene Lösung. Bei Zusatz von conc. Salpeterlösung wird das Salz gefällt. Für die sichere Abwesenheit fremder Basen habe ich jedoch zur Darstellung vorgezogen, die Lösung der freien Jodmolybdänsäure mit Salpeter zu fällen. Die Fällung wird abgesaugt und mit Wasser, unter Vermeidung grösserer Mengen auf einmal, gewaschen.

Das Salz scheint völlig amorph gefällt zu werden. Bei stärkerer Vergrösserung (etwa 200 Mal) lassen sich jedoch deutliche, kurze Nadeln unterscheiden. Die Farbe ist, im Unterschied von dem Molybdänphosphorsalze, rein weiss. Wie schon bemerkt, schwer löslich, löst es sich jedoch, frisch gefällt, bei Zusatz einer grösseren Menge von Wasser. Bei freiwilligem Verdampfen setzt sich das Salz wiederum deut-

licher krystallinisch, in leichter erkennbaren Nadeln ab. Wegen der Möglichkeit einer gleichzeitigen Zersetzung habe ich zur Analyse immer das frisch gefällte angewandt.

Dr. Weibull theilt über das mikroskopische Verhalten des Salzes mit: „Es besteht ausschliesslich aus äusserst kleinen, relativ dickeren Nadeln, welche das Licht parallel ihrer Längsrichtung löschen, also wahrscheinlich rhombisch (oder quadratisch) sind."

Ohne Rücksicht auf ältere Analysen führe ich nur die in der letzteren Zeit ausgeführten an:

Analyse 1. 0,440 Grm. Substanz gaben nach der Verbrennungsmethode 0,1427 Grm. Jod, entsprechend 0,0449 Grm. Sauerstoff, und 0,214 Grm. Glührest. Mit Bleiacetat daraus 0,429 Grm. Bleimolybdat.

Analyse 2. 0,6205 Grm. Salz gaben 0,200 Grm. Jod, entsprechend 0,063 Grm. Sauerstoff, 0,054 Grm. Wasser und 0,3034 Grm. Kaliummolybdat. Das Molybdän wurde als Schwefelmetall gefällt. Die Lösung gab mit Schwefelsäure 0,136 Grm. Kaliumsulfat, mit 0,0735 Grm. Kali. Rest also 0,2299 Grm. Molybdänsäure.

		Berechnet:	Analyse 1:	Analyse 2:
K_2O	94,2	11,95	11,41	11,85
$2MoO_3$	288,0	36,54	37,22	37,06
J_2	254,0	32,23	32,43	32,23
O_5	80,0	10,15	10,22	10,15
$4H_2O$	72,0	9,13	—	8,70
	—	788,2	—	99,99

Die Analyse scheint zu beweisen, dass das Salz von Anfang an als reine Verbindung gefällt und durch das Auswaschen nicht zersetzt worden ist. Das Wasser in der ersten Analyse (10,23 %) habe ich nicht mitgenommen, da es wahrscheinlich aus irgend einer Veranlassung in zu grosser Menge erhalten wurde. Die ganze Summe würde damit 101,51 % ausmachen.

Mit dem angegebenen Verhältnisse der Bestandtheile: K_2O, $2MoO_3$, J_2O_5, $4H_2O$, ergiebt sich also, ohne Rücksicht auf das Wasser, als einziger Unterschied von dem Sulfatosalze ein Minus von $1K_2O$. Uebrigens muss augenscheinlich die Bildungsreaction und der atomistische Bau des Salzes ganz derselben Art sein wie bei diesem:

$$KO.JO.O + HO.MoO_2.OH = KO.JO\begin{matrix}OMoO_2.OH\\OH\end{matrix}$$

oder, und zwar mit dem Krystallwasser vollständiger:

$$KH.O_2.\overset{V}{J}O.O.\overset{VI}{Mo}O_2.OH + H_2O.$$

Natürlich lässt sich auch mit der Molybdänsäure als Hauptbestandtheil umgekehrt schreiben:

$$KO.MoO_2.O.JO(OH)_2.$$

Es möchte jedoch kaum zweifelhaft sein, dass es am ehesten die Jodsäure sein mag, welche die eigentlich chemische Thätigkeit ausübt.

Die Molybdatojodsäure als $H_3.O_2.JO.O.MoO_2.OH$ oder $H_3.O_3.JMoO_4$ wäre also ein vollständiges Analogon der Sulfatojodsäure mit dem einzigen Unterschiede, dass sie, gleich wie diese dreiatomig, gegenüber Alkalimetallen nicht zwei-, sondern nur einbasisch wirkt.

Ammoniummolybdatojodat.

$$H_4N.O.JO_2 + MoO_2(OH)_2 = H_4NH.O_2.JO.O.MoO_2.OH.$$

Die Entstehung dieses Salzes in salpetersaurer Lösung ist schon früher erwähnt worden. Ueberhaupt bildet es sich unter ganz denselben Umständen wie das Kaliumsalz, aus der Lösung der freien Molybdänjodsäure mit Ammoniumnitrat. Die Eigenschaften sind auch im wesentlichen ganz dieselben. In Wasser ist es vielleicht etwas leichter löslich.

Analyse 1. 0,3312 Grm. gaben, im Rohr so gelinde erhitzt, dass keine Zersetzung eintrat (unter Abscheidung von Jod), 0,007 Grm. Wasser, ferner bei Glühhitze 0,0335 Grm. Wasser, nach der Relation $4H_2O : (NH_4)_2O$ 0,02419 Grm. Ammoniumoxyd entsprechend, an Silber gebundenes Jod 0,1215 Grm., entsprechend 0,03826 Grm. Sauerstoff, und als Glührest 0,138 Grm. MoO_3.

Analyse 2. 0,7605 Grm. gaben in derselben Weise 0,0195 Grm. Wasser, 0,0785 Grm. Glühwasser, entsprechend 0,05669 Grm. Ammoniumoxyd, 0,2786 Grm. Jod, entsprechend 0,0877 Grm. Sauerstoff, und 0,3134 Grm. Molybdänsäure.

		Berechnet:	Anal. 1:	Anal. 2:
$(NH_4)_2O$	52	7,51	7,31	7,45
$2MoO_3$	288	41,62	41,67	41,21
J_2	254	36,71	36,68	36,63
O_5	80	11,56	11,55	11,55
H_2O	18	2,60	2,11	2,56
	692	100,00	99,32	99,40

Die Analyse ist insofern bemerkenswerth, dass auch mit dem Ammoniumoxyd als Basis zu zwei Säuren sämmtliche Bestandtheile bei einem einzigen Glühversuche bestimmt worden sind. Weil die Ammoniakmenge, aus der Menge des bei

der Verbrennung gebildeten Wassers hergeleitet, so gut, wie es der Fall war, bei zwei verschiedenen Versuchen unter sich und andererseits mit der berechneten übereinstimmte, so fand ich es überflüssig, nach gewöhnlicher Weise seine Menge zu bestimmen.

Die Ergebnisse der Analyse scheinen hinreichend für die Reinheit des Salzes zu sprechen.

Das Fehlen des Krystallwassers ausgenommen, stimmt die Formel des Salzes ganz mit derjenigen des Kaliumsalzes.

Thallium- und Bleimolybdatojodat.

Um die Zusammensetzung der unlöslichen Fällungen, welche in Lösungen der schweren Metalle mit freier Molybdänjodsäure entstehen, einigermassen kennen zu lernen, habe ich die mit den erwähnten zwei Metallen erhaltenen analysirt.

Die Fällungen sind rein weiss, völlig amorph, in Wasser ganz unlöslich. Dass die Salze, wie es kaum anders zu erwarten war, nicht in reinem Zustande erhalten werden, wird durch die Analyse bewiesen.

Beim Thalliumsalze wurde gefunden:

		Berechnet:		Gefunden:
Tl_2O	423,4	39,15	65,78	69,70
$2MoO_3$	288	26,63		
J_2	254	23,49		20,52
O_5	80	7,40		6,36
$2H_2O$	36	3,33		4,03
	1081,4	100,00		100,61

Ohne Rücksicht auf die Möglichkeit des Vorhandenseins von unreiner Jodmolybdänsäure oder Zersetzung derselben bei der Fällungsreaction könnte allerdings das weniger befriedigende Resultat der Analyse auch darauf beruhen, dass sich theilweise auch ein Salz gebildet hat mit $2Tl_2O$ auf $1J_2O_5$. Dass die Säure gegen schwache Basen mehr als einbasisch wirken kann, wäre gar nicht unwahrscheinlich.

Bei dem Bleisalze ist die Abweichung schon so gross, dass auch bei Annahme von völlig zweibasischem Salz der Glührest zu gross und der Jodgehalt zu klein wird, um der Formel recht zu entsprechen.

		Berechnet:		Gefunden:
$2PbO$	445	39,07	64,36	68,70
$2MoO_3$	288	25,29		
J_2	254	22,31		18,97
O_5	80	7,02		5,95
$4H_2O$	72	6,31		5,95
	1139	100,00		99,57

Der Glührest ist nicht auf eine mögliche Gegenwart von Jod besonders geprüft worden. Die Analyse wäre sonach vielleicht nicht vollständig genug. Ich habe jedoch auf diese Versuche kein so grosses Gewicht gelegt, dass ich nöthig gefunden hätte, sie zu wiederholen. Jedenfalls widersprechen sie nicht der Erfahrung, dass die Stärke der Basen auf die Basicität einer Säure wesentlichen Einfluss ausübt.

Molybdänjodsäure.

Bei der Unbeständigkeit, welche überhaupt die combinirten Jodsäuren kennzeichnet, ist es allerdings bemerkenswerth, dass die dem Kaliummolybdänjodate entsprechende Säure auch in freier Form dargestellt werden kann. Sie ist jedoch leicht zersetzbar und deshalb auch schwer in ganz reinem Zustande zu erhalten.

Die beste Darstellungsmethode ist die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure in berechneter Menge auf ein Gemisch von Baryummolybdat (am besten ein wenig im Ueberschuss) und Baryumjodat (oder weniger sicher freier Jodsäure) nach dem im Kaliumsalze gegebenen Verhältnisse von $1MoO_3$ auf $1HOJO_2$. Nach kurzem Digeriren bei gelinder Wärme unter Zusammenreiben erhält man eine Lösung der Säure, welche jedoch leicht milchig durchs Filter geht und schwierig ganz klar zu erhalten ist. Bisweilen kommt es vor, dass schon beim Digeriren, mag es zu lange fortgesetzt sein oder mögen andere Ursachen wirken, eine plötzliche Zersetzung eintritt unter starker Fällung von schleimiger Molybdänsäure. Die klare Lösung kann wenigstens in kleineren Mengen ohne merkbare Zersetzung bei Wasserbadwärme abgedampft werden. Völlig eingetrocknet bildet sie eine gelbliche, durchscheinend harzähnliche, spröde Masse, die sich äusserst leicht in Wasser löst und an der freien Luft binnen kurzem zu klaren Tröpfchen

zerfliesst. In geschlossener Flasche verwahrt, kann die Lösung jahrelang die auszeichnenden Eigenschaften als Fällungsmittel beibehalten.

Wenn auch mit wenig Aussicht auf gutes Resultat, habe ich doch eine Analyse der so bereiteten, trocknen Säure ausgeführt.

0,17 Grm. auf einem Uhrglase eingetrocknete Säure lieferten 0,0593 Grm. Jod, entsprechend 0,0186 Grm. Sauerstoff, 0,025 Grm. Wasser und 0,069 Grm. Molybdänsäure.

		Berechnet:		Berechnet:	Gefund.:
$2MoO_3$	288	39,45	$2MoO_3$	40,45	40,57
J_2	254	34,80	J_2	35,67	34,90
O_5	80	10,96	O_5	11,24	10,98
$6H_2O$	108	14,79	$5H_2O$	12,64	14,71
	730	100,00		100,00	101,16

Der Wassergehalt ist wahrscheinlich zu hoch gefunden worden. Das leichte Aufnehmen von Wasser aus der Luft kann dazu beigetragen haben. Die Formel mit $5H_2O$ wäre wohl am ehesten anzunehmen.

Jedenfalls möchte die Analyse, wie mangelhaft sie auch sein mag, hinreichend beweisen, dass in der untersuchten Substanz im Wesentlichen sich nur die gesuchte Doppelsäure vorfand. Es wird übrigens auch durch die Eigenschaften dasselbe angezeigt, wie die grosse Löslichkeit in Wasser und vor Allem das so besonders bezeichnende Vermögen, in nicht allzu verdünnter Lösung Kalium und Ammonium, am besten in Form von Nitraten, zu fällen. Bei gehörig concentrirter Probeflüssigkeit (mit Kalium oder Ammonium) könnte die Säure als gutes Reactionsmittel für diese Metalle zum Unterschied von Natrium gerechnet werden. Calcium, Baryum und die schweren Metalle überhaupt werden als unlösliche Salze gefällt. Dass sie wohl in den meisten Fällen Ueberschuss an Base enthalten, scheint durch die Analyse der Thallium- und Bleisalze angezeigt zu werden.

Wie Ammoniumsalze werden auch Salze organischer Basen und vor Allem der Alkaloide von der Säure gefällt, und zwar so, wenigstens einen Theil der letzteren betreffend, dass hier wirklich von der Molybdänjodsäure als ganz ausgezeichnetes Reactionsmittel die Rede sein kann; z. B. das Chininsulfat giebt auch in sehr verdünnter Lösung eine starke, weisse,

flockige Fällung. Bis 30000 Thle. Wasser auf 1 Thl. Sulfat sind noch nicht hinreichend, um das deutliche Hervortreten der Reaction zu verhindern, indem wenigstens die Flüssigkeit sogleich milchig und opalisirend wird. Ammoniak im Ueberschuss löst die Fällung. Salpetersäure fällt aufs Neue, wenn auch, wie es scheint, weniger vollständig. Eine nähere Prüfung des Verhaltens der Molybdänjodsäure zu verschiedenen Salzbasen wäre vielleicht nicht ohne Interesse, und ist möglicher Weise, von anderer Hand ausgeführt, zu erwarten. Die auffallende Aehnlichkeit in diesen Beziehungen, des verschiedenen Baues unerachtet, mit der Molybdänphosphorsäure ist jedenfalls an und für sich sehr bemerkenswerth.

In Bezug auf die Fällung mit Anilinchlorid verdient bemerkt zu werden, dass sie in kurzer Zeit zu Anilinschwarz wird, zu dessen Bildung augenscheinlich die beiden Säuren einen sehr kräftigen Impuls geben.

Im Zusammenhang hiermit mag erwähnt werden, dass das Natriumsalz sich gar nicht, wie es von vornherein anzunehmen wäre, zum Fällungsmittel anstatt der freien Säure eignet. Das völlige Ausbleiben einer Fällung, wenn eine Lösung von Natriummolybdat mit Jodsäurelösung in berechneter Menge versetzt wird, könnte allerdings als Beweis für die wirkliche Entstehung des Salzes gerechnet werden. Aber gewöhnlich tritt schon nach Verlauf einiger Stunden eine starke Fällung ein, und auch in unveränderter Lösung giebt, eigenthümlich genug, Salpeterlösung wenigstens sogleich gar keine Fällung, was vielleicht darauf hindeutet, dass ein Salz der Doppelsäure noch nicht entstanden oder wenigstens sein chemischer Bau ein anderer als der für Bildung des schwer löslichen Kaliumsalzes erforderliche ist. Wenn die Salzlösung vor der später eintretenden Fällung von Molybdänsäure oder saurem Molybdänsalz mit Salpetersäure zur leicht erhaltenen klaren Lösung behandelt wird, kann die Lösung in gewöhnlicher Weise als Fällungsmittel für Kaliumsalze u. s. f. angewendet werden (vergl. S. 320).

Nach der durch die Analyse gegebenen Relation: $2MoO_3$, J_2O_5, $5H_2O$ wäre die Formel der freien Säure:
$HOJO_2 + MoO_2(OH)_2 + H_2O$ oder $H_2.O_2\,JO.O.MoO_2.OH + H_2O$.

3. Jodsäure und Wolframsäure.

Die Kenntniss der Molybdänjodsäure gab allen Anlass zur Vermuthung, dass auch mit der Wolframsäure ähnliche Combinationen möglich seien.

Es ist mir geglückt, wenigstens die Existenz des Kaliumsalzes einer Doppelsäure mit Wolfram zu beweisen. Die Schwierigkeiten, ein ganz reines Präparat zu erhalten, haben sich jedoch hier viel grösser gezeigt, als bei der Molybdänsäure.

Kaliumwolframatojodat.

Zur Darstellung des Salzes wurde eine Lösung von Kaliumwolframat (K_2O,WO_3) mit Jodsäurelösung in berechneter Menge behandelt. Eine starke Fällung von Wolframsäure löste sich beim Umrühren, ohne dass Erwärmung von Nöthen war. Binnen einiger Stunden schied sich ein Bodensatz ab in feinen glänzenden Schuppen von sauren jodfreien Wolframaten und später aus der Mutterlauge ein rein weisses, undeutlich krystallinisches Magma, das augenscheinlich anderer Art war, als das vordem abgesetzte, und sich ganz besonders durch die Neigung, die Gefässwände hinauf zu kriechen, erkenntlich machte. Dieses Salz wurde, als wahrscheinlich das gesuchte, auf dem Saugfilter mit Wasser in kleinen Mengen gewaschen. Dr. Weibull, welcher das Salz im trocknen Zustande (als feines, leichtes Krystallmehl) mikroskopisch untersuchte, hat darüber folgendes mitgetheilt:

„Das Salz besteht aus: 1. feinen Krystallnadeln, welche das Licht parallel in jeder Lage auslöschen und also wahrscheinlich rhombisch (oder quadratisch) sind, 2. sechsseitigen Tafeln, die entweder dem mono- oder asymmetrischen Systeme angehören, mit schiefer Auslöschung. Diese letzteren gehen nicht zu 10% hinauf, aber übersteigen 1%."

Jene Nadeln sind ohne Zweifeln das gesuchte Salz, die Tafeln saures Kaliumwolframat, ein Ergebniss der mikroskopischen Untersuchung, das auch von der Analyse bestätigt wird.

Analyse 1. 0,6495 Grm. Salz gaben nach der gewöhnlichen Bestimmungsmethode 0,155 Grm. Jod, entsprechend 0,0488 Grm. Sauerstoff, 0,0328 Grm. Wasser und 0,416 Grm. Kaliumwolframat, daraus mit Mercuronitrat 0,305 Grm. Wolframsäure, und dann mit Schwefelsäure 0,201 Grm. Kaliumsulfat mit 0,1087 Grm. K_2O.

Analyse 2. 0,789 Grm. Salz gaben 0,1914 Grm. Jod, entsprechend 0,06046 Grm. Sauerstoff, 0,0305 Grm. Wasser und 0,508 Grm. Kaliumwolframat mit 0,369 Grm. Wolframsäure, bestimmt wie in Nr. 1, und demnach K_2O durch Subtraction.

		Berechnet:	Analyse 1:	Analyse 2:
$2K_2O$	188,4	18,11	16,73	17,36
$2WO_3$	464	44,60	46,95	47,02
J_2	254	24,33	23,86	24,26
O_5	80	7,77	7,51	7,61
$3H_2O$	54	5,19	5,05	3,81
	1040,4	100,00	100,10	100,09

Wegen der Beimischung des fremden Salzes ist eine genauere Uebereinstimmung nicht zu erwarten. Der Wassergehalt (3 oder 2 Mol.) könnte zweifelhaft scheinen. Das nicht bei höherer Temperatur getrocknete Salz möchte jedoch am ehesten der angenommenen Formel mit $3H_2O$ entsprechen. Eine andere Analyse gab 5,07 %. Das dritte Mol. wird jedenfalls, als nur molekular gebunden, leicht entfernt werden.

Aus der Oxydformel $2K_2O$, $2WO_3$, J_2O_5, $3H_2O$ folgt die halbirte Atomformel $K_2H_3WJO_8$ oder nach angeführten Gründen rationell:

$$KH.O_2.JO.O.WO_2.OK \text{ oder } KO.WO_2.O.JO\begin{matrix}OK\\OH\end{matrix}+H_2O.$$

Abgesehen vom Krystallwasser, stimmt also, eigenthümlich genug, dieses wolframjodsaure Salz vollständig mit dem sulfatojodsauren überein und unterscheidet sich, gleich wie dieses, von dem molybdänjodsauren durch ein Plus von 1 At. Kalium, oder die entsprechende Säure $H_2.O_2.JO.O.WO_2.OH(H_3O_3WJO_4)$ wäre wie jene dreiatomig und zweibasisch und nicht wie diese einbasisch.

4. Jodsäure und Chromsäure.

Bei der besonderen Leichtigkeit, womit die hier in Rede stehenden Salze, vor Allem das Kaliumsalz, erhalten werden, und andererseits wegen der viel geringeren Schwierigkeiten, womit nach gewöhnlichen Methoden auf nassem Wege Jod und Metallsäure sich neben einander bestimmen lassen, wurden die Chromjodsalze nicht nur in unmittelbarem Zusammenhange mit der Erkennung der Molybdänjodsäure frühzeitig von mir beobachtet, sondern auch früher als irgend

ein anderes der metalljodsauren Salze ihrer Zusammensetzung nach mit hinreichender Genauigkeit bestimmt. Durch eine Notiz in den Berliner Berichten (20, Ref. S. 456) auf das Vorhandensein einer detaillirten Untersuchung dieser Verbindungen von A. Berg[1]) aufmerksam gemacht, habe ich es jedoch bei der schliesslichen Redaction meiner Beobachtungen für überflüssig erachten müssen, auf eine vollständigere Darlegung dieser besonderen Klasse von Doppeljodaten einzugehen, und beschränke mich deshalb auf die Mittheilung einiger in späterer Zeit mit besonderer Sorgfalt ausgeführten Analysen des Kaliumsalzes, und zwar um so eher, weil ich, eben dieses Salz betreffend, zu etwas anderen Resultaten gekommen bin, als der erwähnte Verfasser.

Kaliumchromatojodat.

Das Salz bildet sich leicht, sowohl durch Einwirkung freier Chromsäure auf jodsaures Kali, wie am einfachsten aus gewöhnlichem Kaliumdichromat mit freier Jodsäure. Ich habe bei meinen Versuchen am besten gefunden, die ziemlich concentrirten Lösungen von $1^1/_2$ (statt 2) Mol. Jodsäure ($HOJO_2$) und 1 Mol. Chromsalz mit einander zu vermischen. Nach einiger Zeit scheidet sich das Salz als harte Kruste von fest zusammengewachsenen, immer undeutlich ausgebildeten, ziemlich kleinen prismatischen Krystallen ab.

Das Salz giebt sehr leicht übersättigte Lösungen. Eine ganz concentrirte Lösung kann sich stundenlang klar halten, aber beim Umrühren mit dem Glasstabe oder bei Zusatz von einem Körnchen des festen Salzes scheidet sich sogleich eine bedeutende Menge des Salzes ab. Das zur Analyse angewandte Salz war nicht umkrystallisirt. Bei Lösung in Wasser tritt theilweise Zersetzung ein, unter Bildung von ebenfalls recht schwer löslichen sauren Chromaten und Jodaten.

Analyse 1. 0,743 Grm. luftrockene Krystalle wurden in gewöhnlicher Weise im Rohre erhitzt. Die Zersetzung geschieht unter starkem Aufwallen und Spritzen, weshalb besonders in diesem Falle das offene Schiffchen gar nicht anwendbar ist. Erhalten: Wasser 0,025 Grm., Jod 0,290 Grm., entsprechend 0,09134 Sauerstoff, Glührest 0,336 Grm.

---

[1]) Compt. rend. **104**, 1514—1517.

Analyse 2. 0,6568 Grm. desselben Salzes, ¾ Stunden bei 100° getrocknet (wobei auf 0,6623 Grm. 0,055 Grm. oder 0,83% abgegeben wurden), verloren ferner in 6 Stunden bei 100° 0,013 Grm. (0,98%) und danach beim Erhitzen im Rohre 0,0045 Grm. (0,70%), also insgesammt 0,0175 Grm. Wasser, dann 0,259 Grm. Jod, entsprechend 0,0816 Grm. Sauerstoff, und 0,300 Grm. chromsaures Kali, woraus mit Bleizucker in essigsaurer Lösung 0,655 Grm. $PbOCrO_3$ mit 0,20321 Grm. CrO_3 und, danach berechnet, 0,09679 Grm. K_2O.

		Berechnet:		Analyse 1:	Analyse 2:
K_2O	94,2	14,57	45,58	45,22	14,74
$2CrO_3$	200,6	31,01			30,94
J_2	254,0	39,27		39,03	39,43
O_5	80,0	12,37		12,29	12,42
H_2O	18,0	2,78		3,36	2,66
	646,8	100,00		99,90	100,19

Analyse 3. Bei einer früheren Analyse von 0,4875 Grm. lufttrocknem Salz von anderer Bereitung wurden erhalten: 0,1885 Grm. Jod, entsprechend 0,05935 Grm. Sauerstoff, 0,490 Grm. PbO, CrO_3 und 0,024 Grm. Wasser, was am besten $2H_2O$ auf $1J_2O_5$ entspricht.

		Berechnet:	Analyse 3:
K_2O	94,2	14,17	—
$2CrO_3$	200,6	30,17	30,56
J_2O_5	334,0	50,25	50,84
$2H_2O$	36,0	5,41	4,92

Uebrigens ist über die Zusammensetzung kein Zweifel. Nur der Wassergehalt ist ungewiss, und zwar um so mehr, weil der citirte Verfasser das Kaliumsalz wasserfrei annimmt, während für das Ammoniumsalz (ebenfalls nach Oxyden gezählt) „eventuell“ $2H_2O$, für die Natrium- und Lithiumsalze „regelmässig“ $2H_2O$ und für die Säure selbst $4H_2O$ angegeben werden.

Aus den angeführten Analysen scheint hinreichend zu folgen, dass auch das Kaliumsalz mit Wasser krystallisirt. Das Salz scheint gar nicht hygroskopisch zu sein und, wenn das Wasser nicht in irgend einer Weise chemisch gebunden wäre, liesse es sich schwierig erklären, dass (beim Versuch 2) bei nahezu einstündigem Erhitzen bei 100° 1 Mol. Wasser zurückblieb und nach weiteren 6 Stunden noch eine kleine Menge. Dass es bei wenig erhöhter Temperatur sich ganz wasserfrei erhalten lässt, beweist nur, dass es relativ leicht in Anhydrosalz übergeht.

Mit den Hauptbestandtheilen nach der Relation:

$$K_2O : 2CrO_3 : J_2O_5,$$

wäre das Salz also entweder wasserhaltig mit 1 oder $2H_2O$ oder auch vollkommen wasserfrei.

Mit $2H_2O$ sollte es, empirisch $KCrJH_2O_7$, vollständig dem molybdänjodsauren Salze entsprechen, nach der Formel:

$KH.O_2.JO.O.CrO_2.OH$ oder $KO.CrO_2.O.JO(OH)_2$.

Mit $1H_2O$ wäre es empirisch $K_2Cr_2J_2H_2O_{13}$ und rationell:

$$\begin{matrix} KH.O_2.JO.O.CrO_2 \\ KH.O_2.JO.O.CrO_2 \end{matrix} O \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} KO.CrO_2.O \\ KO.CrO_2.O \end{matrix} \begin{matrix} JO.OH \\ JO.OH \end{matrix}.$$

Besonders nach der ersteren Formel erklärt sich ungezwungen das leichte Uebergehen zu diesem ersten Stadium von Anhydrosalz. Das zuletzt entstehende volle Anhydrosalz K_2O, J_2O_5, $2CrO_3$ wäre endlich mit halbirter Formel rationell:

$KO.JO.O_2.CrO_2$ oder, wie Berg annimmt, $KO.CrO_2.O.JO_2$, mit der entsprechenden, wenn übrigens noch bekannten, freien Anhydrosäure:

$HO.JO.O_2.CrO_2$ oder nach Berg $HO.CrO_2.O.JO_2$.

Wenn also meiner Erfahrung nach, entgegen der Angabe von Berg, auch das Kaliumsalz normal wasserhaltig auftreten kann, (die freie Säure wird von Berg selbst als wasserhaltig beschrieben), so wäre die sonst fehlende vollständige Uebereinstimmung mit den übrigen Doppelsäuren der Jodsäure auch wirklich vorhanden, wie schon gesagt, am nächsten mit der Molybdatojodsäure.

Ich finde andererseits hierin besonderen Anlass, von den beiderlei oben neben einander angeführten rationellen Formeln den links geschriebenen, also bezüglich der Anhydroform von Berg's Vorschlage abweichend, entschieden den Vorzug zu geben.

Es ist sonst, wie leicht einzusehen ist, in Fällen wie diesem, wo die beiden Säuren nur einmal Metall binden, an und für sich unmöglich zu entscheiden, an welcher von beiden das Metall gebunden sein mag. Die Wahl ist rein willkürlich. Eben die besondere Neigung zur Anhydridbildung scheint mir doch hier einen Fingerzeig zu geben. Es muss viel eher die

Chromsäure, als nach Berg's Formulirung die Jodsäure, zu dieser besonderen Neigung Anlass geben.

Das analysirte Salz wäre also am wahrscheinlichsten als die Kaliumverbindung einer Chromatojodsäure (statt Jodatochromsäure) zu bezeichnen. Demgemäss wäre auch die entsprechende Molybdänverbindung am ehesten in ähnlicher Weise aufzufassen.

Beiläufig gesagt, giebt in fraglicher Hinsicht die Entstehungsweise des Salzes gar keinen Aufschluss. Die Mischungen von $KOJO_2 + CrO_3$ und von K_2O, $2CrO_3 + 2HOJO_2$ scheinen mit gleicher Leichtigkeit die Bildung des Salzes zu veranlassen.

Wenn wir das im Vorigen über die vier bis jetzt bekannten Doppelsäuren der Jodsäure Mitgetheilte in kurzem Ueberblicke zusammenfassen, so haben wir zunächst die in Bezug auf den basischen Theil des Ganzen von selbst sich ergebende Vertheilung in zwei verschiedene Klassen zu bemerken, während dagegen die beiden negativen Glieder (das fünfatomige Jod und das, wie es bezeichnet werden mag, sechatomige X) in allen ohne Ausnahme in gleichem Verhältnisse eingehen, oder so, dass, nach Oxyden gezählt, auf $1J_2O_5$ sich $2XO_3$ finden oder mit halbirter atomistischer Formel auf 1J auch 1X.

1. Auf die Doppelsäure mit $J_2O_5 + 2XO_3$ oder $J+X$ enthält das Kaliumsalz $2K_2O+H_2O$ oder K_2+H. X = Schwefel und Wolfram.

Die Säure wäre also dreiatomig und zweibasisch mit der rationellen Formel für das Kaliumsalz:

$KH.O_2.JO.O.XO_2.OK$ oder $KO.XO_2.O.JO.O_2.KH$.

Natürlich sind diese Formeln an und für sich absolut identisch und könnten als verschiedene Ausdrücke nur dazu dienen, die grössere Bedeutung, welche man der einen oder anderen Säure zuerkennen mag, den verschiedenen Namen, z. B. Sulfatojodsäure oder Jodatoschwefelsäure entsprechend, anzugeben. (Beiläufig gesagt, wären Namen, wie Schwefeljodsäure oder Jodschwefelsäure weniger passend; z. B. unter Jodschwefelsäure würde ein Schwefelsäurederivat $HO.SO_2.J$, analog der Chlorchromsäure $HO.CrO_2.Cl$, am ehesten zu verstehen sein).

Uebrigens ist der wahre Bau des Ganzen in keiner Weise zweifelhaft. Beide Säuren müssen Metall binden. Dass z. B. die Jodsäure aus dem Kaliumhydrosulfate Kalium abscheiden sollte, um selbst zweibasisch zu wirken, lässt sich allerdings gar nicht annehmen.

2. Auf die Doppelsäure mit $J_2O_5 + 2XO_3$ oder $J + X$ enthält das Kaliumsalz nur $1K_2O$ auf $2H_2O$ oder 1K auf 2H. Anhydrosalze mit weniger oder gar keinem Wasserstoff kommen jedoch auch vor. X = Molybdän und Chrom.

Mit dem vollen Wasserstoffgehalte wäre also die Säure dreiatomig und einbasisch nach der Formel:

$$KH.O_2.JO.O.XO_2.OH \text{ oder } KO.XO_2.O.JO(OH)_2.$$

Wegen der Wahl zwischen diesen wesentlich verschiedenen Formeln sind wir dagegen viel mehr im Ungewissen. Der Platz des Kaliums an der einen oder anderen der beiden Säuren lässt sich nur vermuthungsweise bestimmen.

Dass eben das chromführende Salz mit besonderer Leichtigkeit Wasser verliert, um eine Anhydroverbindung zu geben, könnte wegen des bekannten Unvermögens der freien Chromsäure, im Hydratzustande aufzutreten, gewissermassen hierbei als Anleitung dienen. Von den Formeln für das volle Anhydrosalz:

$$KO.JO.O_2.XO_2 \text{ und } KO.XO_2.O.JO_2$$

könnte also die erstere, und natürlich ebenso die entsprechende für das Hydrosalz, für die am wahrscheinlichsten richtige gehalten werden (vergl. S. 331 über das Chromatojodat).

Gemeinschaftlich bezeichnend für sämmtliche Doppelsäuren ist übrigens, in Vergleich mit sonst analogen Doppelsäuren von Phosphorsäure, Kieselsäure u. s. f., die höchst einfache Zusammensetzung in voller Uebereinstimmung mit den hierin typischen Doppelsäuren von $2\overset{VI}{S}$ und $2\overset{V}{P}$, Di- oder Pyroschwefelsäure und -phosphorsäure:

$$HO.SO_2.O.SO_2.OH \text{ und } (HO)_2PO.O.PO(OH)_2.$$

Es bleibt uns endlich nur übrig, einige Worte anzuführen über die zum Theil seit lange bekannten Combinationen von

5. Jodsäure mit Jodsäure. Saure Alkalijodate.

Auch hier sind bekanntlich die Kaliumsalze die bei weitem wichtigsten. Wie das Sulfatojodat schon 1830 von Serullas entdeckt, sind sie später von mehreren Chemikern, wie vor Allem von Rammelsberg und besonders eingehend von Marignac, untersucht worden. Ich habe mich auch deshalb mit einigen einfachen Darstellungsversuchen begnügt und will als meine Erfahrung dabei nur erwähnen, dass sich das schwer lösliche Bijodat mit besonderer Leichtigkeit bildet und somit in überwiegender Menge sich auch dann als krystallinische Salzkruste abscheidet, wenn die Lösung (wohl zu bemerken, ohne Gegenwart fremder Säuren, wie Salpetersäure) auf 1 Mol. Kaliumjodat volle 2 Mol. freie Jodsäure enthält, während endlich erst aus der Mutterlauge deutlicher krystallisirtes reines Trijodat erhalten wird.

In Bezug auf die rationelle Auffassung der Zusammensetzung dieser Verbindungen ist das hauptsächlich darauf Bezügliche schon in der Einleitung angeführt worden. Wir erinnern uns also, dass je nach der Entstehung durch die Anhydrid- oder die Hydratreaction die Formel des Bijodates wäre:

$$KO.JO.O_2.JO.OH \text{ oder } KO.JO(OH).O.JO.O,$$

also mit freier Wahl zwischen zwei rationellen Ausdrücken, gleichwie bei der zweiten Klasse von Doppelsäuren mit zwei Säuren, mit welchen sie auch die Eigenschaft theilen, nur 1 K auf J + J (statt J + X) zu enthalten.

Das Trijodat, welches unter den Salzen der eigentlichen Doppelsäuren noch ohne Gegenstück ist, wäre ebenfalls entweder:

$$KO.JO\begin{matrix}O.JO\overset{OH}{O}\\O.JO\underset{OH}{O}\end{matrix} \text{ oder } KO.JO(OH).O.JO(OH).OJO.O.$$

Wegen der Analogie mit den übrigen Doppelsäuren möchten, wie es scheinen muss, die Formeln nach der Hydratreaction (rechts) vorzuziehen sein, während dagegen bei den polymeren Formen der Metaphosphorsäure besonders kräftige Gründe für Zusammensetzung nach den Anhydridformeln sprechen (vergl. S. 311 ff.).

Wenn, wie soeben bemerkt wurde, die sauren Kaliumjodate sehr vollständig, chemisch sowohl wie krystallographisch studirt sind, so wissen wir dagegen um so weniger über die entsprechenden Salze von Natrium und Ammonium, indem über jene noch sehr unvollständige, über diese sogar, soviel ich gefunden habe, gar keine Angaben vorliegen.

Weil es aber bei der sonst fast nie fehlenden Uebereinstimmung zwischen Kalium und Ammonium von vornherein sehr wahrscheinlich sein muss, dass auch in diesem Falle eine solche nicht fehlen mag, so habe ich mich um so eher zu einigen Versuchen veranlasst gefunden, weil es als ein Mangel in unseren Kenntnissen erscheinen muss, dass eine so merkwürdige Klasse von Verbindungen, wie die sauren Jodate, bis jetzt keine andere Repräsentanten gefunden hat, als die vor nahezu 60 Jahren erkannten Kaliumsalze. Der Versuch gelang auch, wenn auch nur theilweise oder bisher völlig entscheidend nur beim Trijodate.

Ammoniumtrijodat,
$NH_4.O.JO_2 + 2HOJO_2$.

Während nach meinen Versuchen das Kaliumbijodat vorzugsweise leicht entsteht, auch unter Verhältnissen, unter denen regelrecht das Trijodat entstehen sollte, so trifft, eigenthümlich genug, beim Ammonium das in Allem Entgegengesetzte ein. Das Trijodat bildet sich vorzüglich leicht, und zwar so, dass ich das Bijodat noch nicht in sicher isolirtem Zustande erhalten habe, indem bei dem diesem entsprechenden Mischungsverhältnisse sich zuerst kleine, anscheinend quadratische Krystalle von dem, wenigstens allen äusseren Kriterien nach, neutralen Salze absetzen. Das rechte Verhältniss wird somit gestört, und der Eintritt der Trijodatbildung durch nichts gehindert. Die Versuche nach dieser Richtung sind jedoch nicht hinreichend variirt worden.

Wenn dagegen die Lösung von Anfang an Ammonium und Säure in dem Verhältnisse von Trijodat ($3HOJO_2$ auf $1NH_4$) enthält, so scheiden sich bei passender Concentration bald ganz grosse, klare Krystallprismen von Trijodat ab, und bei fortgesetztem freiwilligen Verdampfen werden so gut wie

zum letzten Tropfen ähnliche grössere oder kleinere Krystalle desselben Salzes erhalten. Von sämmtlichen sauren Alkalijodaten ist dieses ohne Frage das sowohl in grösseren, wohl ausgebildeten Krystallen, wie in willkürlichen Mengen am leichtesten zu erhaltende. Jedenfalls wird hier nicht, wie beim Kalium, die normale Bildung des Trijodates durch die grössere Schwerlöslichkeit des Bijodates in irgend einer Weise gehindert.

Dr. C. Rudelius, welchem ich die krystallographische Bestimmung des Salzes zu verdanken habe, theilt darüber folgendes mit:

„Das Ammoniumtrijodat krystallisirt im triklinen Systeme in Formen, die denjenigen des Kaliumsalzes vollständig ähneln.

Beobachtete Flächen sind:

$$p = a:b:\infty c,\quad p' = a;b:\infty c,\quad b = b:\infty a:\infty c = \infty \breve{P} \infty,$$
$$c = c:\infty a:\infty b = OP.$$

Von diesen sind die drei erst genannten stark ausgebildet, sodass die Krystalle kurz und dick werden.

$p:p' = 124^\circ\ 57'$	$p:b = 115^\circ\ —$
$p':b = 120^\circ\ 9'$	$b:c = 80^\circ\ 45'$
$c:p = 108^\circ\ 11'$	$c:p' = 116^\circ\ 23'$

Die Bilder sind im Allgemeinen schlecht, sodass die angegebenen Werthe nicht auf grössere Genauigkeit Anspruch machen können. Besonders ist dies der Fall mit den zwei zuletzt angeführten (c : p und c : p').“

Rammelsberg fand für das Kaliumtrijodat:

$p:p' = 124^\circ\ 30'$	$p:b = 115^\circ\ 9'$
$p':b = 120^\circ\ 18'$	$b:c = 80^\circ\ 50'$
$c:p = 107^\circ\ 46'$	$c:p' = 115^\circ\ 23'$

In einem Falle wie diesem, hat natürlich die gewöhnliche Analysirungsweise auf nassem Wege mit allen Vortheil angewandt werden können. Ich habe mich jedoch veranlasst gefunden, die Anwendbarkeit derselben Methode auf trocknem Wege, welche bei den im Vorigen erwähnten Fällen oder bei Gegenwart von Metallsäuren (oder Schwefelsäure) sich als die entschieden beste gezeigt hat, auch hier zu versuchen. Der einzige Unterschied wäre, dass, während bei diesen ein Glührest von metallsaurem Salze (oder von freier Metallsäure)

zurückbleibt, hier die Verbrennung des Wasserstoffs auf Kosten der Jodsäure ohne jeden Rückstand vor sich gehen sollte.

In jedem Falle ist die Analyse, auch in dieser Weise ausgeführt, eine entscheidende Bestätigung der angenommenen Formel.

0,518 Grm. Krystalle, nach Trocknen während 3 Stunden im Luftbade mit kochendem Wasser, lieferten beim Erhitzen 0,0525 Grm. Wasser und 0,3593 Grm. Jod, entsprechend 0,1131 Sauerstoff.

		Berechnet:		Gefunden:
$(NH_4)_2O$	52	4,77,	$4H_2O = 6,60$	—
$2H_2O$	36	3,30,	S^a. des $H_2O = 9,90$	10,11
J_6	762	69,91		69,36
O_{15}	240	22,02		21,84
	1090	$100,00 + 1,83H_2O = 101,83$		101,31

Die Analyse beweist hinreichend, dass die Zusammensetzung des Salzes durch die Formel

$$(NH_2)_2O,\ 2H_2O,\ 3J_2O_5 \text{ oder } NH_4.O.JO_2 + 2HOJO_2$$

sich ausdrücken lässt, also in voller Uebereinstimmung mit dem entsprechenden Kaliumtrijodate.

Bei einigen anderen in derselben Weise ausgeführten Versuchen mit lufttrocknem und 3 Stunden über Schwefelsäure getrocknetem Präparate wurde die Totalmenge von Wasser um etwa $^1/_2$ % höher, 10,84 und 10,43, gefunden. Mit $^1/_3$ Mol. H_2O als Krystallwasser sollte sie 10,89 % ausmachen. Es möchte jedoch hierin kein hinreichender Grund vorliegen, das Salz für nicht normal wasserfrei anzusehen.

Natriumtrijodat.

Die Angaben über die sauren Natriumjodate sind unter sich sehr widersprechend, wie am besten daraus erhellt, dass in Gmelin-Kraut's Handbuche (II, S. 198) die Rubrik „Saures jodsaures Natron" von einem Fragezeichen begleitet wird. Nach Serullas sollte bei Zusatz von jodsaurem Natron und darnach Alkohol zu einer Wasserlösung von Chlorjod zweifach saures Salz (Bijodat) gefällt werden. Rammelsberg sowohl wie Ditte konnten auch mit Jodsäure in grossem

Ueberschuss kein saures Salz erhalten, während Penny solche erhalten zu haben vermeint und Millon sie als leicht lösliche, gummiartige Massen bezeichnet.

Nach meinen Versuchen existirt wenigstens das Trijodat, mit Eigenschaften, die, wenn auch nicht besonders gut charakterisirend, über seine Selbständigkeit keinen Zweifel lassen. Das Bijodat habe ich vergebens darzustellen gesucht.

Aus einer gemischten Lösung von Natriumjodat und Jodsäure im Verhältnisse des Bijodates setzen sich allmählich grosse, an der Luft verwitternde Prismen von neutralem Salze (mit $5H_2O$), später auch mit etwas freier Jodsäure, ab.

Eine Lösung von 4 Mol. Jodsäure auf 1 Na hält sich dagegen bei freiwilliger Verdampfung bis zu sehr starker Concentration so gut wie vollständig klar. Eine kleinere Portion (auf Uhrglas) trocknete zuletzt zu einem gummiartigen, durchscheinenden Ueberzuge ein. Aus einer grösseren Portion begann endlich nach Verlauf mehrerer Tage an dem Rande die Abscheidung von einer rein weissen (kreideweissen), aus äusserst feinen Partikeln bestehenden Substanz, nachher auch von da aus sich strahlenförmig durch die Flüssigkeit selbst verbreitend. Während solche noch vorhanden war, wurde die feste Substanz durch einen Löffel herausgeholt und so gut wie möglich durch starke Pressung von noch zurückbleibender Mutterlauge geschieden. Wenn auch sehr leicht in Wasser löslich, so ist doch dieser Körper gar nicht hygroskopisch und hält sich an der Luft, nach Zerdrückung der bei der Pressung erhaltenen festen Stücke, als ein trocknes, äusserst fein krystallinisches Pulver.

Dr. Weibull, welcher das Salz mikroskopisch untersucht hat, theilt darüber mit:

„Das Natriumtrijodat ist deutlich krystallinisch. Es besteht aus äusserst kleinen, vierseitigen und wahrscheinlich dem Systeme nach quadratischen Tafeln."

Dass hierin wirklich eine bestimmte Form des Trijodates vorliegt, möchte unter Berücksichtigung der davon ausgeführten Analysen wohl nicht zu bezweifeln sein.

Analyse 1. 0,7205 Grm. gepresstes, lufttrocknes Präparat, nachher 24 Stunden über Schwefelsäure getrocknet, gaben beim Glühen im Rohre 0,0372 Grm. H_2O, 0,3244 Grm. an Silber gebundenes Jod (45,03 %) und

im Glührestе (0,249 Grm.), welcher mit SO_2 Jod abschied und also noch unzersetztes Jodat enthielt, mit Silbersalz 0,31 Grm. AgJ, 0,1675 Grm. Jod enthaltend, also insgesammt 0,4919 Grm. Jod, entsprechend 0,15493 Grm. Sauerstoff.

Analyse 2. 0,7975 Grm., während einer Stunde getrocknet bei 100°, gaben mit Schwefelsäure 0,106 Grm. Na-Sulfat, enthaltend 0,04631 Grm. Na_2O.

Analyse 3. 0,4892 Grm., 24 Stunden über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,069 Grm. Na-Sulfat mit 0,030148 Grm. Na_2O.

		Berechnet:	Anal. 1:	Anal. 2:	Anal. 3:
Na_2O	62	5,54	—	5,81	6,24
J_6	764	68,21	68,31	—	—
O_{15}	240	21,43	21,51	—	—
$3H_2O$	54	4,82	5,16	—	—
	1120	100,00	—	—	—

Die oben erwähnte, bei vollem Eintrocknen der Lösung durchscheinend glasige Masse muss, als von Anfang an die Bestandtheile in gehöriger relativer Menge enthaltend, ihrerseits als eine andere (amorphe) Form des Trijodates angesehen werden können, den Eigenschaften nach mit den Angaben von Millon übereinstimmend. In jedem Falle ist die Existenz des Natriumtrijodats unzweifelhaft.

Rückblick.

Von sauren Jodaten sind also von mir nach den obigen Mittheilungen untersucht und analytisch bestimmt worden:

Kaliumsulfatojodat $KOJO_2 + KHO_2SO_2$
Kaliummolybdatojodat $KOJO_2 + MoO_2(OH)_2$
Ammoniummolybdatojodat $NH_4OJO_2 + MoO_2(OH)_2$
Molybdatojodsäure $HOJO_2 + MoO_2(OH)_2 + aq.$
neben basischen Salzen von Thallium und Blei,
Kaliumwolframatojodat $KOJO_2 + KHO_2WO_2 + aq.$
Kaliumchromatojodat $KOJO_2 + CrO_3 + H_2O$
oder als volles Anhydrosalz $KOJO_2 + CrO_3$,
Ammoniumtrijodat $NH_4OJO_2 + 2HOJO_2$
Natriumtrijodat $NaOJO_2 + 2HOJO_2 + {}^1/_2 aq.$

Mit dem so gewonnenen neuen Beobachtungsmaterial zu dem bisher bekannten (das Sulfatosalz ist seit lange bekannt, das Chromatosalz in letzterer Zeit von Berg untersucht) wird es noch augenfälliger bewiesen, dass die Jodsäure durch das Vermögen, saure Salze zu bilden, sehr bestimmt ausgezeichnet wird.

Um so entschiedener muss man sich veranlasst finden, in der Jodsäure, wie ich im ersten Theile dieses Aufsatzes nachzuweisen gesucht habe, nach der völlig rationellen Formel HO.JO.O eher ein Analogon der Metaphosphorsäure als der Salpetersäure zu sehen. Nur ein Sauerstoffatom gehört ein für alle Mal zum Radicale der Säure. Das andere ist dagegen beweglich, wenn auch, so viel wir bis jetzt wissen, nur unter dem Einflusse negativer Impulse unter Entstehung einer als gemeinschaftliches Ganzes wirkenden Doppelsäure.

Die atomistischen Ausdrücke für die Zusammensetzung der sauren Jodate folgen hieraus als natürliche Consequenz:

$KO.JO(OH).O.SO_2.OK$,
$KO.JO(OH).O.MoO_2.OH + aq.$,
$NH_4O.JO(OH).O.MoO_2.OH$,
$HO.JO(OH).O.MoO_2.OH + aq.$
$KO.JO(OH).O.WO_2.OK + aq.$,
$KO.JO(OH).O.CrO_2.OH$,
$KO.JO.O_2.CrO_2$,
$NH_4O.JO(OH).O.JO(OH).O.JO.O$,
$NaO.JO(OH).O.JO(OH).O.JO.O + {}^1/_2 aq.$

Lund, Juni 1889.

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Zwanzigste Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth des Methylalkohols und fester Methyläther

von

F. Stohmann, Cl. Kleber und **H. Langbein.**

1. Methylalkohol $H.CH_2OH$ oder CH_4O. 32.

Der Wärmewerth des Methylalkohols wurde in zwei verschiedenen Präparaten bestimmt. Zur Darstellung des ersten wurde reinster Methylalkohol des Handels zunächst durch Destillation, unter Beseitigung des zuerst übergehenden Antheiles, so weit wie thunlich, von vorhandenem Aceton befreit. In dem Destillat wurde, nach dem Verfahren von J. Regnault und Villejean[1]), Jod, im Betrage von 10% seines Gewichts, gelöst und darauf Natronlösung in kleinen Antheilen bis zur völligen Entfärbung zugefügt. Der Methylalkohol wurde durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade abdestillirt und auf gleiche Weise wie bei dem zweiten Präparate entwässert. Dieses wurde durch Zersetzung von schön krystallisirtem, völlig trocknen, von Trommsdorff bezogenen Oxalsäure-Dimethyläther mittelst concentrirter Natronlösung dargestellt. In beiden Fällen wurde der noch wässrige Methylalkohol wochenlang mit unmittelbar zuvor geglühtem kohlensaurem Kalium in Berührung gelassen und nach dem Rectificiren mit kleinen Mengen von Natrium versetzt. Der Methylalkohol hält das Wasser ungemein hartnäckig zurück, wovon wir durch den Ausfall der ersten Verbrennungen belehrt wurden. Derselbe ist durch einmalige Behandlung mit Natrium und Rectification nicht völlig von Wasser zu befreien, sondern es müssen diese Operationen drei- bis viermal wiederholt werden;

[1]) Ann. Chim. [6] 4, 430.

auch ist jede Berührung mit feuchter Luft zu vermeiden, da der Methylalkohol mit grösster Begierde Feuchtigkeit aufnimmt. Um unsere Präparate vor jeder Absorption von Wasserdampf zu bewahren, wurde bei der Rectification die tubulirte Vorlage mittelst eines sorgfältig getrockneten Stopfens mit dem Kühler luftdicht verbunden, und die Communication mit der Aussenluft durch ein, in den Tubulus eingefügtes, mit schwefelsäuregetränktem Bimstein gefülltes Rohr hergestellt. Um jedes Umgiessen von einem Gefässe in das andere zu vermeiden, wurden, unmittelbar nach der letzten Rectification, die zur Aufnahme des Methylalkohols bestimmten, vorher gewogenen Glaskügelchen in die Vorlage gebracht, worauf diese luftleer gemacht wurde. Bei dem Zulassen von getrockneter Luft füllten sich die Glaskügelchen mit dem Alkohol und wurden sofort zugeschmolzen. Bei der Verbrennung des Methylalkohols wurde verfahren wie bei der des Benzols (Abh. XVII.[1])) Die in dünnwandige Glaskügelchen eingeschmolzene Flüssigkeit wurde in die Bombe gebracht, nach der Verdichtung des Sauerstoffs wurde das Kügelchen zertrümmert, und das Gemisch von dampfförmigem und flüssigem Methylalkohol auf gewöhnliche Weise verbrannt.

Die für den dampfförmigen Antheil in Rechnung zu stellende Wärmemenge ergiebt sich aus Folgendem:

Gewicht eines Liters gesättigten Dampfes des Methylalkohols bei 0° und 760 Mm. Druck =

$$\frac{32 \times 0{,}0896}{2} = 1{,}434 \text{ Grm.}$$

oder bei 15° = 1,359 Grm.

Die Tension bei 15° beträgt 72,4 Mm., also sind im Liter bei 15°

$$\frac{72{,}4}{760} \cdot 1{,}359 = 0{,}1294 \text{ Grm.}$$

Das Volum unserer Bombe beträgt 294 Ccm., folglich nimmt diese

$$0{,}294 \times 0{,}1294 = 0{,}03804 \text{ Grm.}$$

Dampf auf.

Da die Dampfwärme des Methylalkohols im Mittel der

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 78.

Bestimmungen von Favre und Silbermann und Andrews[1]) 263,78 cal. pro Grm. beträgt, so entspricht obige Menge einer Wärme von

$$0{,}03804 \times 263{,}78 = 10{,}03 \text{ cal.}$$

Letztere Correction ist bei allen Bestimmungen von dem direct beobachteten Wärmewerthe in Abzug gebracht.

Zu den Bestimmungen 1 bis 3 diente der mit Jod gereinigte, zu den übrigen der aus Oxalsäure-Dimethyläther dargestellte Methylalkohol. Die Resultate sind so übereinstimmend, dass beide als identisch betrachtet werden können.

		1	2	3	4	5	6
Substanz	Grm.	1,7570	2,2696	2,0990	1,7106	1,5132	1,5172
v	pp.	0,54	1,36	1,20	1,35	1,40	0,70
v'	pp.	−0,54	−0,14	−0,22	+0,04	+0,23	−0,20
r	pp.	261,8	66,7	94,6	90,1	93,1	227,7
r'	pp.	535,5	427,0	426,4	364,2	334,5	466,4
$\sum_1^{n-1} \vartheta r$	pp.	1894	1379	1401	1205	781	1183
n		5	5	5	5	4	4
$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2}$	pp.	400	249	263	229	214	348
$\Sigma \Delta t$	pp.	+1,7	−0,05	+0,3	−0,7	−1,2	+0,25
ϑ_n (corr.)	Grad	19,7825	18,2606	18,2544	17,3932	16,9711	18,7982
ϑ_1	Grad	16,0323	13,4031	13,7869	13,7220	13,7364	15,5631
$(\vartheta_n - \vartheta_1)$ 2500	cal.	9375,5	12143,8	11168,8	9178,0	8086,8	8087,8
Corr. f. Dampf	cal.	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
„ f. Eisen	cal.	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1
„ f. Salpeters.	cal.	14,0	16,7	20,0	17,8	15,6	12,9

Wärmewerth des Methylalkohols:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	5317,2 . . .	170,1	
2.	5334,8 . . .	170,7	
3.	5302,4 . . .	169,8	
4.	5343,8 . . .	171,0	
5.	5321,2 . . .	170,3	
6.	5309,6 . . .	169,9	
Mittel	5321,5 . . .	170,3	für constantes Volum
		170,6	für constanten Druck.
	Bildungswärme	61,4.	

[1]) Naumann, Thermochemie S. 244, 245.

Der Methylalkohol ist früher von Favre und Silbermann[1]) verbrannt. Dieselben fanden:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	5380,3	172,2
2.	5317,8	170,2
3.	5300,7	169,6
4.	5229,7	167,4
Mittel	5307,1	169,8 für constanten Druck.

Welchen Grad von chemischer Reinheit das von diesen Forschern, deren Resultate 1852 publicirt sind, benutzte Präparat gehabt hat, lässt sich nicht beurtheilen, da keinerlei Mittheilungen darüber vorliegen. Die nahe Uebereinstimmung des Mittelwerthes, der unter einander sehr weit abweichenden Zahlen, mit dem von uns gefundenen Werthe, ist als ein merkwürdiger Zufall zu bezeichnen.

2. Para-Oxybenzoësäure-Methyläther

$C_6H_4\begin{cases}OH\\CO.OCH_3\end{cases}$ oder $C_8H_8O_3$. 152.

Zu den Bestimmungen 1 bis 4 diente dasselbe Präparat, welches früher im Sauerstoffstrome verbrannt worden war (Abh. XV[2])); zur Ausführung der übrigen Bestimmungen wurde das Präparat nochmals aus einer Mischung von heissem Xylol und Petroleumäther umkrystallisirt. Aus letzterem Lösungsmittel wurde der Para-Oxybenzoësäure-Methyläther in feinen, zwischen 116° und 117° schmelzenden Nadeln erhalten. Hinsichtlich der in den Lehrbüchern sich findenden irrthümlichen Angabe des Schmelzpunktes, ist die oben citirte Abhandlung zu vergleichen.

Wärmewerth des Para-Oxybenzoësäure-Methyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1.	5888,3	895,0
2.	5890,4	895,3
3.	5908,6	898,1
4.	5890,2	895,3
5.	5882,6	894,2
6.	5888,0	895,0
7.	5901,0	896,9
Mittel	5892,7	895,7 für constantes Volum
		896,0 für constanten Druck.
	Bildungswärme	132,0.

[1]) Ann. Chim. [3] **34**, 434.
[2]) Dies. Journ. [2] **36**, 367.

Bei unseren früheren Bestimmungen hatten wir eine etwas niedrigere Zahl 889,2 Cal. für constanten Druck erhalten.

3. Methyl-Para-Oxybenzoësäure-Methyläther. Anissäure-Methyläther.

$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CO.OCH_3\end{cases}$ oder $C_9H_{10}O_3$. 166.

Dargestellt durch Vermischen der methylalkoholischen Lösung von Anissäure mit conc. Schwefelsäure. Der durch Zusatz von Wasser abgeschiedene Aether wurde mit Wasser von anhängender Schwefelsäure befreit, destillirt und die beim Erkalten erstarrende Masse aus Methylalkohol umkrystallisirt. Schmelzp. der Krystalle 46°; Siedep. 254° bis 255°.

Wärmewerth des Anissäure-Methyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	6431,2	1067,6	
2.	6429,5	1067,3	
3.	6449,9	1070,7	
4.	6441,5	1069,3	
Mittel	6438,0	1068,7	für constantes Volum
		1069,3	für constanten Druck.
	Bildungswärme	121,7.	

4. Gallussäure-Methyläther

$C_6H_2\begin{cases}CO.OCH_3\\OH\\OH\\OH\end{cases}$ oder $C_8H_8O_5$. 184.

Von Trommsdorff für die Zwecke einer Industrie-Ausstellung dargestellt. Schön ausgebildete, glasglänzende Krystalle. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurden feine Nadeln erhalten, die zu einer papierähnlichen Masse eintrockneten. Schmelzpunkt des bei 110° getrockneten Aethers 197° bis 198°. Es wurde sowohl das ursprüngliche, wie auch das aus Wasser umkrystallisirte, neutral reagirende Präparat verbrannt. Beide gaben gleiche Werthe.

Wärmewerth des Gallussäure-Methyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	4356,4 . . .	801,6	
2.	4373,2 . . .	804,7	
3.	4366,0 . . .	803,3	
4.	4353,7 . . .	801,1	
5.	4361,8 . . .	802,6	
6.	4354,1 . . .	801,2	
Mittel	4360,8 . . .	802,4	für constantes Volum
		801,3	für constanten Druck.
	Bildungswärme	226,7.	

5. Phenylacrylsäure-Methyläther. Zimmtsäure-Methyläther.

$CH.C_6H_5$
$\ddot{C}H$ oder $C_{10}H_{10}O_2$. 162.
$\dot{C}O.OCH_3$

Der schön krystallisirte Aether wurde uns von den Herren Schimmel und Comp., Leipzig, zur Verfügung gestellt. Derselbe ist von uns noch einmal im luftleeren Raume destillirt worden, wobei das Uebergehende zu schönen, farblosen Nadeln erstarrte. Schmelzp. 35° bis 36°.

Wärmewerth des Zimmtsäure-Methyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	7482,9 . . .	1212,2	
2.	7474,5 . . .	1210,9	
3.	7503,0 . . .	1215,5	
4.	7494,1 . . .	1214,0	
5.	7475,4 . . .	1211,0	
Mittel	7486,0 . . .	1212,7	für constantes Volum
		1213,6	für constanten Druck.
	Bildungswärme	71,4.	

6. β-Naphtoësäure-Methyläther.

$C_{10}H_7.CO.OCH_3$ oder $C_{12}H_{10}O_2$. 186.

Die Naphtoësäuren lassen sich, in Methylalkohol gelöst, leicht durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die entsprechenden Aether verwandeln. Wir haben bisher nur den festen Methyläther der β-Säure untersucht. Der aus der

sauren Flüssigkeit mit Wasser abgeschiedene Aether wurde mit einer Lösung von Natriumcarbonat gewaschen und unter vermindertem Drucke destillirt. Das Uebergegangene wurde in heissem Methylalkohol gelöst, aus welchem der Aether beim Erkalten sich in Blättchen ausschied. Schmelzp. 77°.

Wärmewerth des β-Naphtoësäure-Methyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	7528,0 . . .	1400,2	
2.	7531,5 . . .	1400,9	
3.	7544,6 . . .	1403,3	
Mittel	7534,7 . . .	1401,5	für constantes Volum
		1402,4	für constanten Druck.
	Bildungswärme	70,6.	

7. Ortho-Phtalsäure-Dimethyläther.

$C_6H_4 \begin{cases} CO.OCH_3 \\ CO.OCH_3 \end{cases}$ oder $C_{10}H_{10}O_4$. 194.

Phtalsäureanhydrid wurde in Methylalkohol gelöst, mit Chlorwasserstoff gesättigt, der überschüssige Methylalkohol auf dem Wasserbade verdampft, der Aether mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und destillirt. Farblose, bei $-15°$ nicht erstarrende Flüssigkeit, Siedep. 282°.

Zur Ausführung der Verbrennung wurde die erforderliche Menge der Substanz in das kleine Platinschälchen gebracht, und wie bei der Verbrennung von festen Substanzen verfahren. Bei dem hohen Siedepunkt des Aethers war eine Verflüchtigung wahrnehmbarer Mengen von Substanz nicht zu befürchten.

Wärmewerth des Ortho-Phtalsäure-Dimethyläthers (flüssig):

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	5766,9 . . .	1118,8	
2.	5763,8 . . .	1118,2	
3.	5774,9 . . .	1120,3	
4.	5782,4 . . .	1121,8	
5.	5772,6 . . .	1119,9	
6.	5780,2 . . .	1121,4	
Mittel	5773,5 . . .	1120,1	für constantes Volum
		1120,4	für constanten Druck.
	Bildungswärme	164,6.	

Um den flüssigen Ortho-Phtalsäure-Methyläther mit den übrigen festen Aethern vergleichen zu können, ist dessen Wärmewerth auf den festen Aggregatzustand zu reduciren. Wir benutzen dazu die Zahl, welche von uns für die Schmelzwärme des Bernsteinsäure-Dimethyläthers gefunden ist (s. u.) nämlich 0,0336 Cal. pro Grm. Auf das Molekül des Phtalsäure-Dimethyläthers bezogen, ergiebt dies $0{,}0336 \times 194 = 6{,}5$ Cal. und hiernach für den

festen Ortho-Phtalsäure-Dimethyläther:

Wärmewerth 1113,9 Cal. für constanten Druck

Bildungswärme 171,1.

8. Meta-Phtalsäure-Dimethyläther.

$C_6H_4 \begin{cases} CO.OCH_3 \\ CO.OCH_3 \end{cases}$ oder $C_{10}H_{10}O_4$. 194.

Dieser, sowie der Para-Phtalsäure-Dimethyläther, wurde aus dem entsprechenden Säurechlorid durch Einwirkung auf Methylalkohol dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Dünne Nadeln von 64,5° Schmelzpunkt.

Wärmewerth des Meta-Phtalsäure-Dimethyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	5728,0 . . .	1111,2	
2.	5724,7 . . .	1110,6	
3.	5733,6 . . .	1112,3	
Mittel	5728,8 . . .	1111,4	für constantes Volum
		1111,7	für constanten Druck.

Bildungswärme 173,3.

9. Para-Phtalsäure-Dimethyläther.
Terephtalsäure-Dimethyläther.

$C_6H_4 \begin{cases} CO.OCH_3 \\ CO.OCH_3 \end{cases}$ oder $C_{10}H_{10}O_4$. 194.

Darstellung wie beim Meta-Phtalsäure-Dimethyläther. Grosse, breite, prismatische Krystalle. Schmelzp. 140°.

Wärmewerth des Para-Phtalsäure-Dimethyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	5735,0 . . .	1112,6	
2.	5728,1 . . .	1111,3	
Mittel	5731,5 . . .	1111,9	für constantes Volum
		1112,2	für constanten Druck.

Bildungswärme 172,8.

10. Oxalsäure-Dimethyläther.

$\begin{matrix} CO.OCH_3 \\ CO.OCH_3 \end{matrix}$ oder $C_4H_6O_4$. 118.

Von Trommsdorff bezogenes Präparat, wurde aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt. Farblose, bei 52,5° schmelzende Prismen.

Wärmewerth des Oxalsäure-Dimethyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	3402,5	401,5	
2.	3409,6	402,3	
3.	3408,3	402,2	
4.	3419,4	403,5	
Mittel	3409,95	402,4	für constantes Volum
		402,1	für constanten Druck.
	Bildungswärme	180,9.	

11. Bernsteinsäure-Dimethyläther.

$\begin{matrix} CH_2.CO.OCH_3 \\ CH_2.CO.COH_3 \end{matrix}$ oder $C_6H_{10}O_4$. 146.

Dargestellt durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Lösung von Bernsteinsäure in Methylalkohol. Der durch Waschen mit Natriumcarbonat von anhängender Säure befreite Aether wurde durch Destillation gereinigt. Das Destillat erstarrte zu grossen, farblosen, zwischen 18° und 18,5° schmelzenden und bei der gleichen Temperatur wieder fest werdenden Krystallen. Siedep. 195°.

Der niedere Schmelzpunkt des Aethers gewährte uns die Möglichkeit, denselben sowohl im festen, wie im flüssigen Zustande zu verbrennen. Wir brauchten zu diesem Behufe nur die Anfangstemperatur des Calorimeters etwas unter 18° zu halten, um den festen Aether zu verbrennen, sie dagegen etwas über 18° zu verlegen, um den Aether vor der Entzündung zu schmelzen. Die Differenz beider Beobachtungsreihen musste uns dann die Schmelzwärme des Aethers geben.

Wärmewerth des festen Bernsteinsäure-Dimethyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	4816,9 . . .	703,3	
2.	4818,5 . . .	703,5	
3.	4815,5 . . .	703,1	
Mittel	4817,0 . . .	703,3	für constantes Volum
		703,6	für constanten Druck.
	Bildungswärme	205,4.	

Wärmewerth des flüssigen Bernsteinsäure-Dimethyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	4853,5 . . .	708,6	
2.	4845,0 . . .	707,4	
3.	4853,6 . . .	708,6	
Mittel	4850,7 . . .	708,2	für constantes Volum
		708,5	für constanten Druck.
	Bildungswärme	200,5.	

Aus der Differenz dieser Zahlen ergiebt sich die molekulare Schmelzwärme des Bernsteinsäure-Dimethyläthers zu 4,9 Cal. oder zu 33,6 cal. pro Gramm.

12. Fumarsäure-Dimethyläther.

$C_2H_2\begin{cases}CO.OCH_3\\CO.OCH_3\end{cases}$ oder $C_6H_8O_4$. 144.

Dargestellt aus Fumarsäure durch Erwärmen mit Methylalkohol und Schwefelsäure. Nach der Abscheidung aus der sauren Flüssigkeit wurde der Aether aus Methylalkohol mehrfach umkrystallisirt. Schmelzp. 102,5°.

Wärmewerth des Fumarsäure-Dimethyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	4619,7 . . .	665,2	
2.	4609,1 . . .	663,7	
3.	4616,2 . . .	664,7	
4.	4618,5 . . .	665,1	
Mittel	4615,9 . . .	664,7	f. const. Vol. u. const. Druck.
	Bildungswärme	175,3.	

Ossipoff[1]) fand für denselben Aether 4602,6 cal. pro Grm. oder 661,25 Cal. pro Mol.

[1]) Compt. rend. **109**, 311.

13. Trimesinsäure-Trimethyläther.

$$C_6H_3\begin{cases}CO.OCH_3\\CO.OCH_3\\CO.OCH_3\end{cases}\text{ oder }C_{12}H_{12}O_6.\quad 252.$$

Dargestellt nach dem von Piutti[1]) für den Aethyläther angegebenen Verfahren, durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch gleicher Moleküle Ameisensäure- und Essigsäure-Methyläther. Im Weiteren wurde genau nach den Angaben von Piutti verfahren. Der aus Methylalkohol krystallisirte Aether bildet feine, bei 143° schmelzende Nadeln.

Wärmewerth des Trimesinsäure-Trimethyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	5132,9	1293,2	
2.	5123,8	1291,2	
3.	5130,3	1292,8	
Mittel	5129,0	1292,5	f. const. Vol. u. const. Druck.
	Bildungswärme	249,5.	

14. Oxytricarballylsäure-Trimethyläther. Citronensäure-Trimethyläther.

$$\begin{matrix}CH_2.CO.OCH_3\\C(OH).CO.OCH_3\\CH_2.CO.OCH_3\end{matrix}\text{ oder }C_9H_{14}O_7.\quad 234.$$

Bei 100° getrocknete Citronensäure wurde in Methylalkohol gelöst, mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt, der Alkohol verdampft, das rückständige Gemisch in Methylalkohol gelöst, mit Calciumcarbonat behandelt, um saure Aether zu entfernen, alles eingedampft und der neutrale Aether mit Benzol ausgezogen. Aus Methylalkohol umkrystallisirt. Schmelzp. 79°.

Wärmewerth des Citronensäure-Trimethyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	4200,3	982,9	
2.	4202,8	983,4	
3.	4204,8	983,9	
4.	4204,3	983,8	
Mittel	4203,1	983,5	f. const. Vol. u. const. Druck.
	Bildungswärme	345,5.	

[1]) Ber. **20**, 537.

15. Oxytricarballylsäure oder Citronensäure.

$CH_2.COOH$
$C(OH).COOH$ oder $C_6H_8O_7$. 192.
$CH_2.COOH$

Reinste käufliche Citronensäure wurde in viel Aether gelöst, wobei nicht unwesentliche Mengen von citronensaurem Calcium zurückblieben. Der Aether wurde in einem getrockneten Luftstrome verdampft. Aus der Lösung schied sich die Citronensäure in krystallinischen Krusten, aschenfrei, aus. Die Krystallwasser enthaltende Säure giebt ihr Wasser theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum ab und verliert es vollständig bei 100°. Beim Trocknen bei 130° fand keine Gewichtsveränderung mehr statt. Hiernach ist eine bei Richter[1]) sich findende Angabe, nach welcher die Citronensäure ihr Krystallwasser erst gegen 150° verlieren soll, zu berichtigen.

Wärmewerth der Citronensäure:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	2472,0 . . .	474,6	
2.	2481,5 . . .	476,4	
3.	2477,2 . . .	475,6	
4.	2480,3 . . .	476,2	
Mittel	2477,7 . . .	475,7	für constantes Volum
		474,6	für constanten Druck.
	Bildungswärme	365,4.	

Louguinine[2]) berechnet den Wärmewerth der festen Citronensäure aus der Verbrennungswärme ihres flüssigen Triäthyläthers, unter Annahme einer endothermen Bildung im Betrage von 6 Cal., aber ohne den flüssigen Aggregatzustand zu berücksichtigen, zu 480,1 Cal.

16. Mellithsäure-Hexamethyläther.

$C_6(CO.OCH_3)_6$ oder $C_{18}H_{18}O_{12}$. 426.

Mellithsaures Silber wurde mit der berechneten Menge von Jodmethyl in Aceton[3]) zusammengebracht. Die Reaction vollzieht sich dabei unter lebhafter Wärmeentwickelung. Die

[1]) Organische Chemie, 5. Aufl. S. 469.
[2]) Ann. Chim. [6] 8, 139.
[3]) Busse u. Kraut, Ann. Chem. 179, 272.

vom Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Entfernung des Acetons verdampft, der Rückstand in Aether aufgenommen, und die ätherische Lösung zur Entfernung von sauren Aethern mit Natriumcarbonat durchgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verblieb der Mellithsäure-Methyläther in feinen, farblosen, bei 184° schmelzenden Nadeln.

Wärmewerth des Mellithsäure-Hexamethyläthers:

	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
1.	4290,0 . . .	1827,5	
2.	4285,4 . . .	1825,6	
3.	4287,3 . . .	1826,4	
Mittel	4287,6 . . .	1826,5	für constantes Volum
		1825,6	für constanten Druck.
	Bildungswärme	487,4.	

Uebersicht der Verbrennungs- und Bildungswärmen.

		Mol.-Gewicht	Wärmewerth Cal.	Bildungswärme[1]) Cal.
Para-Oxybenzoësäure-Methyläther .	$C_8H_8O_3$	152	896,0	132,0
Anissäure-Methyläther	$C_9H_{10}O_3$	166	1069,3	121,7
Zimmtsäure-Methyläther	$C_{10}H_{10}O_2$	162	1213,6	71,4
Gallussäure-Methyläther	$C_8H_8O_5$	184	801,3	226,7
β-Naphtoësäure-Methyläther	$C_{12}H_{10}O_2$	186	1402,4	70,6
O-Phtalsäure-Dimethyläther, flüssig .	$C_{10}H_{10}O_4$	194	1120,4	164,6
Derselbe, fest	$C_{10}H_{10}O_4$	194	1113,9	171,1
M-Phtalsäure-Dimethyläther	$C_{10}H_{10}O_4$	194	1117,7	173,3
P-Phtalsäure-Dimethyläther	$C_{10}H_{10}O_4$	194	1112,2	172,8
Oxalsäure-Dimethyläther	$C_4H_6O_4$	118	402,1	180,9
Bernsteinsäure-Dimethyläther, fest .	$C_6H_{10}O_4$	146	703,6	205,4
Derselbe, flüssig	$C_6H_{10}O_4$	146	708,5	200,5
Fumarsäure-Dimethyläther	$C_6H_8O_4$	144	664,7	175,3
Trimesinsäure-Trimethyläther . . .	$C_{12}H_{12}O_6$	252	1292,5	249,5
Citronensäure-Trimethyläther . . .	$C_9H_{14}O_7$	234	983,5	345,5
Mellithäure-Hexamethyläther . . .	$C_{18}H_{18}O_{12}$	426	1825,6	487,4
Citronensäure	$C_6H_8O_7$	192	474,6	365,4
Methylalkohol	CH_4O	32	170,6	61,4

[1]) $C = 94$; $H_2 = 69$ Cal.

1. Wärmetönung bei der Bildung der zusammengesetzten Methyläther.

Seit den Untersuchungen von Berthelot über die Bildung der zusammengesetzten Aether gilt allgemein der Satz[1]: „Die Bildung der zusammengesetzten Aether verläuft endotherm, und es ist die Verbrennungswärme des Aethers gleich der der Summe seiner Componenten +2 Cal. für jedes bei der Bildung des Aethers betheiligte Alkohol-Molekül.“ Hierauf fussend, hat z. B. Louguinine[2]) die Verbrennungswärme einer ganzen Anzahl von Säuren aus den Wärmewerthen ihrer Methyl-, Aethyl-, Allyläther abgeleitet. So bequem dieses Verfahren zur Bestimmung des Wärmewerthes von Säuren auch ist, und wenn auch in vielen Fällen sich dabei annähernd richtige Werthe ergeben, so erscheint doch die Verallgemeinerung dieses Principes sehr gewagt, da die Wärmewerthe der entstehenden Aether ganz unzweifelhaft von dem Aggregatzustande sowohl der an der Reaction theilnehmenden Verbindungen, wie auch von dem Aggregatzustande der daraus hervorgehenden Produkte beeinflusst sein müssen. Wir haben hierauf schon früher (Abh. XIII[3]) und XV[4])) hingewiesen. Ausserdem kommt dabei aber auch, wie sich gleich ergeben wird, die Natur der in Reaction tretenden Säuren in Betracht. Zur weiteren Entscheidung dieses Gegenstandes ist diese Untersuchung, bei der es Zweck war, die bei der Bildung von festen Aethern aus festen Säuren und Methylalkohol stattfindende Wärmetönung zu ermitteln, ausgeführt.

Aus den hier ermittelten Wärmewerthen der Methyläther und den in Abh. XVIII und XIX sich findenden Wärmewerthen der zugehörigen Säuren, leiten sich folgende Beziehungen ab.

Bildung des Anissäure-Methyläthers:

$$C_8H_8O_3 + CH_4O = C_9H_{10}O_3 + H_2O \quad -3{,}5 \text{ Cal.}$$
$$895{,}2 \qquad 170{,}6 \qquad 1069{,}3$$

---

[1]) Mécanique chimique **1**, 407.
[2]) Ann. Chim. [6] **8**, 128.
[3]) Dies. Journ. [2] **36**, 16.
[4]) Das. **36**, 356.

Bildung des Zimmtsäure-Methyläthers:

$C_9H_8O_2 + CH_4O = C_{10}H_{10}O_2 + H_2O - 0{,}7$ Cal.
1042,3 170,6 1213,6

Bildung des β-Naphtoësäure-Methyläthers:

$C_{11}H_8O_2 + CH_4O = C_{12}H_{10}O_2 + H_2O - 3{,}4$ Cal.
1228,4 170,6 1402,4

Bildung des Ortho-Phtalsäure-Dimethyläthers (fest):

$C_8H_6O_4 + 2CH_4O = C_{10}H_{10}O_4 + 2H_2O - 1{,}1$ Cal.
771,6 341,2 1113,9

Bildung des Meta-Phtalsäure-Dimethyläthers:

$C_8H_6O_4 + 2CH_4O = C_{10}H_{10}C_4 + 2H_2O - 1{,}7$ Cal.
768,8 341,2 1111,7

Bildung des Para-Phtalsäure-Dimethyläthers:

$C_8H_6O_4 + 2CH_4O = C_{10}H_{10}O_4 + 2H_2O - 0{,}1$ Cal.
770,9 341,2 1112,2

Bildung des Oxalsäure-Dimethyläthers:

$C_2H_2O_4 + 2CH_4O = C_4H_6O_4 + 2H_2O - 0{,}7$ Cal.
60,2 341,2 402,1

Bildung des Bernsteinsäure-Dimethyläthers:

$C_4H_6O_4 + 2CH_4O = C_6H_{10}O_4 + 2H_2O - 5{,}6$ Cal.
356,8 341,2 703,6

Bildung des Fumarsäure-Dimethyläthers:

$C_4H_4O_4 + 2CH_4O = C_6H_8O_4 + 2H_2O - 3{,}4$ Cal.
320,1 341,2 664,7

Bildung des Trimesinsäure-Trimethyläthers:

$C_9H_6O_6 + 3CH_4O = C_{12}H_{12}O_6 + 3H_2O - 13{,}1$ Cal.
767,6 511,8 1292,5

Bildung des Mellithsäure-Hexamethyläthers:

$C_{12}H_6O_{12} + 6CH_4O = C_{18}H_{18}O_{12} + 6H_2O - 13{,}8$ Cal.
788,2 1023,6 1825,6

In allen diesen Fällen verläuft der Bildungsprocess des Aethers in gleicher Richtung, er ist endotherm, wenn auch der Ueberschuss an Wärme in den Aethern, gegenüber den Componenten, aus denen er hervorgegangen ist, in vier Fällen fast verschwindend klein ist. Im Uebrigen lassen sich jedoch

kaum Regelmässigkeiten erkennen. Die Bildungswärme beträgt bei den

Monomethyläthern:

−3,5 . . −0,7 . . −3,4 Cal.

Dimethyläthern:

−1,1 . −1,7 . −0,1 . −0,7 . −5,6 . −3,4 Cal.

Trimethyläther:

−13,1 Cal.

Hexamethyläther:

−13,8 Cal.

Eine Wärmetönung in gleichem Sinne erfolgt auch, wenn Para-Oxybenzoësäure-Methyläther in Methyl-Para-Oxbenzoësäure-Methyläther oder Anissäure-Methyläther übergeht:

$$\underset{896,0}{C_8H_8O_3} + \underset{170,6}{CH_4O} = \underset{1069,3}{C_9H_{10}O_3} + H_2O \quad -2,7 \text{ Cal.}$$

Dagegen ist bei anderen Säuren der Aetherbildungsprocess nicht mit einer Wärmeabsorption verbunden, sondern er erfolgt unter Freiwerden von Wärme, er ist exotherm. Dieses ist der Fall bei den von uns untersuchten Aethern der Oxysäuren.

Bildung des Para-Oxybenzoësäure-Methyläthers:

$$\underset{725,9}{C_7H_6O_3} + \underset{170,6}{CH_4O} = \underset{896,0}{C_8H_8O_3} + H_2O \quad +0,5 \text{ Cal.}$$

Bildung des Trioxybenzoësäure (Gallussäure)-Methyläthers:

$$\underset{634,1}{C_7H_6O_5} + \underset{170,6}{CH_4O} = \underset{801,3}{C_8H_8O_5} + H_2O \quad +3,4 \text{ Cal.}$$

Bildung des Oxytricarballylsäure (Citronensäure)-Trimethyläthers:

$$\underset{474,6}{C_6H_8O_7} + 3\underset{511,8}{CH_4O} = \underset{983,5}{C_9H_{14}O_7} + 3H_2O \quad +2,9 \text{ Cal.}$$

Wir müssen daher zu dem Schlusse kommen, dass die Aetherbildung nicht nach einem allgemein gültigen Schema verlaufe, sondern dass die dabei eintretende Wärmetönung durch die chemische Natur der Säuren und durch deren physikalische Eigenschaften wesentlich beeinflusst werde.

2. Isomerie.

Unter den untersuchten Methyläthern haben wir zunächst die eigentlichen Isomeren, die Methyläther der drei Phtalsäuren. Dieselben zeigen fast genau dieselben Beziehungen wie die Säuren, von denen sie sich ableiten, nämlich:

	Phtalsäure	Phtalsäure-Methyläther
Ortho	771,6	1113,9
Meta	768,8	1111,7
Para	770,9	1112,2

Ebenso wie bei den drei Säuren der Ortho-Säure der höchste, der Para-Säure ein mittlerer und der Meta-Säure der geringste Wärmewerth zukommt, so trifft dieses auch bei den drei Aethern ein. Wir glauben daher jetzt nicht mehr, wie früher, dass die, allerdings geringen, Abweichungen, welche bei den Wärmewerthen stellungsisomerer Körper beobachtet worden sind, auf Zufälligkeiten beruhen, sondern müssen vermuthen, dass dieselben durch gewisse Gesetzmässigkeiten bedingt seien. Wir finden hierfür den Beweis in einer ganz anderen Eigenschaft der betreffenden Körper, worauf wir in einer späteren Abhandlung, sobald wir über grösseres Material verfügen werden, eingehender zurückkommen werden. Es verändert sich nämlich der Wärmewerth stellungsisomerer Säuren fast stets in gleichem Sinne, wie deren elektrisches Leitungsvermögen oder deren Affinitätsgrösse. Dieses trifft in so vielen uns bis jetzt bekannten Fällen zu, dass wir die wenigen Ausnahmen auf Beobachtungsfehler zurückzuführen dürfen glauben. Ist dieses richtig, woran kaum noch zu zweifeln ist, so gewährt die so leicht ausführbare Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens eine vortreffliche Controlle für die ungleich schwierigere Bestimmung des Wärmewerthes.

Um hierfür nur einige Beispiele zu geben, so seien folgende Zahlen angeführt, bei denen die Affinitätsconstanten K theils der Ostwald'schen Publication[1]), theils einer noch nicht veröffentlichten, im Ostwald'schen Laboratorium ausgeführten,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 170.

uns gütigst mitgetheilten Arbeit von G. Bethmann entnommen sind. Der besseren Uebersicht halber haben wir die Affinitätsconstanten K mit 10000 multiplicirt und die Isomeren nach der Höhe der gefundenen Wärmewerthe geordnet. Die Ausnahmefälle haben wir mit (?) bezeichnet, um damit anzudeuten, dass diese einer Revision bedürftig seien.

	Cal.	K
Methylmalonsäure	364,8	960
Bernsteinsäure	356,8	66,5
Aethylmalonsäure	517,9	1270
Glutarsäure (?)	517,2	47,5
Dimethylmalonsäure	515,3	770
Methylbernsteinsäure	515,2	86
Isopropylmalonsäure	675,2	1270
Propylmalonsäure	675,0	1130
Methyläthylmalonsäure (?)	672,3	1690
Aethylbernsteinsäure	672,2	87
Unsymm. Dimethylbernsteinsäure	671,7	82
Symm. Dimethylbernsteinsäure (?)	671,0	214
α-Methylglutarsäure	670,8	55
Adipinsäure	668,9	37,1
Maleïnsäure	326,3	11700
Fumarsäure	320,1	930
Salicylsäure	729,5	1020
Meta-Oxybenzoësäure	729,0	87
Para-Oxybenzoësäure	725,9	28,5
Ortho-Toluylsäure	929,4	120
Meta-Toluylsäure	929,1	51,4
Para-Toluylsäure (?)	927,4	51,5
Ortho-Phtalsäure	771,6	1210
Meta-Phtalsäure	768,8	28,7

Von 24 der untersuchten Säuren entsprechen daher 20 der Regel. Bei den vier abweichenden ist die Differenz aber auch so klein, dass sie geringer ist, als die Grösse, welche man bisher als innerhalb der unvermeidlichen Beobachtungsfehler liegend betrachtet. Um der Regel zu genügen, brauchten die vier Säuren statt der gefundenen nur folgende Wärmewerthe zu besitzen, wobei das „geringer“ oder „grösser“ nur Bruchtheile von Calorien auszumachen hat.

	Gefunden: Cal.		Wahrscheinl. Werth: Cal.
Glutarsäure	517,2	kleiner als	515,2
Methyl-Aethyl-Malonsäure	672,3	grösser als	675,2
Symmetr. Dimethyl-Bernsteinsäure	671,0	grösser als	672,2
Para-Toluylsäure	927,4	nicht grösser als	929,2

Die Differenzen zwischen diesen Zahlen bewegen sich innerhalb der Grenzen von 2 bis 4 Promille des Wärmewerthes. Wenn solche Differenzen sich in den zwanzig übrigen Zahlen nicht zeigen, so muss man logischer Weise folgern, dass die Methode der Wärmewerthsbestimmung gegenwärtig einen Grad von Genauigkeit erlangt habe, den wir selbst bisher nicht vermuthet haben.

Kehren wir nach dieser Digression zu den uns hier beschäftigenden Methyläthern zurück.

Von weiteren Isomeriefällen haben wir die Methyl-Paraoxybenzoësäure oder Anissäure und den Paraoxybenzoësäure-Methyläther. Der Wärmewerth beider ist nahezu identisch:

Para-Oxybenzoësäure-Methyläther	896,0 Cal.
Methyl-Para-Oxybenzoësäure	895,2 „

Der Eintritt einer Methylgruppe in eine Carboxylgruppe bedingt daher nahezu dieselbe Wärmetönung, wie der Eintritt einer Methylgruppe in eine Hydroxylgruppe.

Dagegen zeigen sich die erheblichsten Verschiedenheiten bei anderen Isomeren, z. B.:

Oxalsäure-Dimethyläther	$C_4H_6O_4$	402,1	Cal.
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	356,8	„
	Differenz	45,3	Cal.
Oxalsäure-Dimethyläther	$C_4H_6O_4$	402,1	Cal.
Methyl-Malonsäure	$C_4H_6O_4$	364,8	„
	Differenz	37,3	Cal.
Bernsteinsäure-Dimethyläther	$C_6H_{10}O_4$	703,6	Cal.
Symm. Dimethyl-Bernsteinsäure	$C_6H_{10}O_4$	671,0	„
	Differenz	32,6	Cal.
Bernsteinsäure-Dimethyläther	$C_6H_{10}O_4$	703,6	Cal.
Unsymm. Dimethylbernsteinsäure	$C_6H_{10}O_4$	671,7	„
	Differenz	31,9	Cal.

Hinsichtlich der Differenzen zwischen den isomeren Alkyläthern der Phenole und den Phenolen vergl. Abh. XI.[1])

[1]) Dies. Journ. [2] 35, 33.

3. Beziehungen zwischen Oxy- und Trioxybenzoësäure-Methyläthern.

Vergleichen wir den Wärmewerth des Para-Oxybenzoësäure-Methyläther mit dem Gallussäure-Methyläther, so ergiebt sich:

Para-Oxybenzoësäure-Methyläther . .	$C_8H_8O_3$	896,0 Cal.
Trioxybenzoësäure-Methyläther . . .	$C_8H_8O_5$	801,3 „
	Differenz	94,7 Cal.

Oder für den Eintritt jeder Hydroxylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatomes ist der Wärmewerth um 47,35 Cal. verringert.

Bei den zugehörigen Säuren betragen die Differenzen:

Para-Oxybenzoësäure	$C_7H_6O_3$	725,9 Cal.
Trioxybenzoësäure	$C_7H_6O_5$	634,1 „
	Differenz	91,8 Cal.

oder nahezu der gleiche Werth. Vergl. Abh. XVIII.[1])

4. Beziehungen zwischen den Dimethyläthern der Bernsteinsäure und Fumarsäure.

Ganz analoge Beziehungen, wie wir sie zwischen Bernsteinsäure und Fumarsäure nachgewiesen haben, Abh. XIX[2]), bestehen auch zwischen den Dimethyläthern der beiden Säuren:

	Säuren	Dimethyläther
Bernsteinsäure	356,8 Cal.	703,6 Cal.
Fumarsäure .	320,1 „	664,7 „
Differenz	36,7 Cal.	38,9 Cal.

Durch den Austritt von zwei Wasserstoffatomen und Eintritt doppelter Kohlenstoffbindung, wird daher der Wärmewerth hier um 36,7 Cal., resp. 38,9 Cal. erniedrigt.

Leipzig, im August 1889.

In nachstehenden Tabellen finden sich die Einzelbeobachtungen, aus denen die vorstehenden Werthe abgeleitet sind, vereint. Alle Verbrennungen sind in der Bombe bei 24 Atm. Druck ausgeführt. Der Wasserwerth des Calorimeters beträgt überall 2500 Grm. Mit wenig Ausnahmen war die Zündung leicht und sicher zu bewirken, nur vereinzelt war eine Beigabe von Naphtalin (N) oder Stearinsäure (St.) erforderlich. Für diese Zusätze sind dieselben Wärmewerthe, wie früher, in Ansatz gebracht, nämlich für:

Naphtalin	9628,3 cal. pro Grm.
Stearinsäure	9374,1 „ „ „

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 146. [2]) Das. 40, 225.

Versuchs-Nr.	Substanz	Zündmasse	v	v'	r	r'	$\sum_1^{n-1} \vartheta r$	n	$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2}$	$\Sigma \Delta t$	ϑ_n (corr.)	ϑ_1	$\frac{(\vartheta_n - \vartheta_1)}{2500}$	Correctionen Fe	Correctionen HNO_3	Correctionen Zündmasse
	Grm.	Grm.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.		pp.	pp.	Grad	Grad	cal.	cal.	cal.	cal.
							Para-Oxybenzoësäure-Methyläther.									
1	1,2530	—	0,28	—0,50	317,7	532,7	1929	5	426	+1,7	19,7436	16,7858	7394,5	9,1	7,4	—
2	1,1769	—	0,54	—0,22	267,5	473,5	1701	5	372	+0,6	18,9018	16,1221	6949,3	9,1	7,8	—
3	1,1095	—	0,30	—0,36	320,2	512,4	1861	5	442	+1,2	19,4499	16,8210	6572,3	9,1	7,6	—
4	1,0786	—	0,58	—0,16	269,2	458,1	1655	5	364	+0,3	18,6835	16,1351	6371,0	9,1	8,7	—
5	1,1512	—	0,54	—0,21	277,6	477,9	1728	5	379	+0,5	18,9679	16,2505	6793,5	9,1	12,4	—
6	1,1149	—	0,44	—0,26	248,6	442,6	1592	5	346	+0,8	18,4826	15,8487	6584,8	9,1	11,2	—
7	0,9032	—	0,64	+0,06	179,4	338,8	1201	5	260	−0,5	17,0536	14,9141	5348,8	9,1	10,0	—
							Anissäure-Methyläther.									
1	0,9967	—	0,46	—0,20	30,4	219,2	700	5	126	+0,5	15,4479	12,8760	6429,8	9,1	10,6	—
2	1,1397	—	0,66	—0,08	53,0	270,0	873	5	162	0	16,1283	13,1900	7345,8	9,1	9,0	—
3	1,1151	—	0,46	—0,28	102,6	314,0	1057	5	209	+0,8	16,7467	13,8620	7211,8	9,1	10,4	—
4	0,9750	—	0,54	—0,16	77,9	263,5	879	5	172	+0,4	16,0487	13,5287	6300,0	9,1	9,5	—
							Gallussäure-Methyläther.									
1	1,2092	N. 0,0075	0,60	+0,04	209,2	369,1	1323	5	290	−0,4	17,4630	15,3190	5360,0	9,1	10,9	72,2
2	1,1972	N. 0,0106	0,30	—0,25	293,8	451,1	1657	5	373	+0,75	18,6049	16,4619	5357,5	9,1	10,6	102,1
3	1,1551	N. 0,0100	0,44	—0,05	271,6	424,9	1552	5	349	0	18,2274	16,1639	5158,8	9,1	10,2	96,3
4	1,0430	N. 0,0035	0,42	—0,10	307,1	443,7	1644	5	376	+0,2	18,4839	16,6466	4593,3	9,1	9,6	33,7
5	1,4177	N. 0,0110	0,70	+0,02	219,0	407,3	1450	5	314	−0,4	17,9791	15,4547	6311,0	9,1	12,2	105,9
6	1,3980	N. 0,0132	0,66	0	231,2	417,0	1491	5	325	−0,3	18,1128	15,6186	6235,5	9,1	12,2	127,1

Versuchs-Nr.	Substanz	Zündmasse	v	v'	r	r'	$\sum_{1}^{n-1} \vartheta r$	n	$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2}$	$\Sigma \Delta t$	ϑ_n (corr.)	ϑ_1	$\frac{(\vartheta_n - \vartheta_1)}{2500}$	Correctionen		
														Fe	HNO_3	Zündmasse
	Grm.	Grm.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.		pp.	pp.	Grad	Grad	cal.	cal.	cal.	cal.
							Zimmtsäure-Methyläther.									
1	0,7359	—	0,44	−0,20	145,3	307,5	1075	5	227	+0,5	16,6520	14,4425	5523,8	9,1	8,0	—
2	0,9164	—	0,34	−0,42	174,2	374,9	1314	5	276	+1,35	17,5803	14,8335	6868,5	9,1	8,2	—
3	0,7970	—	0,50	−0,18	161,7	338,3	1188	5	251	+0,4	17,0671	14,6683	5997,0	9,1	8,0	—
4	0,9320	—	0,68	−0,12	112,2	319,2	1082	5	217	+0,1	16,8022	14,0014	7002,0	9,1	8,4	—
5	0,8543	—	0,34	−0,38	183,7	371,0	1309	5	278	+1,2	17,5245	14,9633	6403,0	9,1	7,7	—
							β-Naphtoësäure-Methyläther.									
1	0,7419	—	1,02	+0,20	161,5	330,5	1473	6	247	−1,45	16,9225	14,6820	5601,3	9,1	7,2	—
2	0,7404	—	0,60	−0,02	266,7	433,9	2001	6	351	−0,2	18,3420	16,1049	5592,8	9,1	7,4	—
3	0,7616	—	0,50	−0,08	271,9	443,2	2042	6	358	+0,1	18,4744	16,1695	5762,3	9,1	7,2	—
							Ortho-Phtalsäure-Dimethyläther, flüssig.									
1	0,8144	—	0,48	−0,10	163,2	302,3	1080	5	233	+0,15	16,5727	14,6874	4713,3	9,1	7,6	—
2	0,9807	—	0,40	−0,22	180,8	347,4	1236	5	265	+0,6	17,1942	14,9250	5673,0	9,1	8,4	—
3	1,1505	—	0,22	−0,52	223,1	417,1	1492	5	321	+1,8	18,1600	15,4953	6661,8	9,1	8,6	—
4	1,0362	—	0,36	−0,30	197,7	374,1	1330	5	287	+0,9	17,5581	15,1545	6009,0	9,1	8,2	—
5	1,4100	—	0,54	−0,34	188,1	428,2	1487	5	309	+1,0	18,2920	15,0289	8157,8	9,1	9,3	—
6	1,2320	—	0,66	−0,16	159,7	370,8	1285	5	266	+0,3	17,5018	14,6464	7138,5	9,1	8,2	—

							Meta-Phtalsäure-Dimethyläther.									
1	0,7359	—	0,44	−0,20	145,3	307,5	1075	5	227	+0,5	16,6520	14,4425	5523,8	9,1	8,0	—
2	0,9164	—	0,34	−0,42	174,2	374,9	1314	5	276	+1,35	17,5803	14,8335	6868,5	9,1	8,2	—
3	0,7970	—	0,50	−0,18	161,7	338,3	1188	5	251	+0,4	17,0671	14,6683	5997,0	9,1	8,0	—
4	0,9320	—	0,68	−0,12	112,2	319,2	1082	5	217	+0,1	16,8022	14,0014	7002,0	9,1	8,4	—
5	0,8543	—	0,34	−0,38	183,7	371,0	1309	5	278	+1,2	17,5245	14,9633	6403,0	9,1	7,7	—
							β-Naphtoësäure-Methyläther.									
1	0,7419	—	1,02	+0,20	161,5	330,5	1473	6	247	−1,45	16,9225	14,6820	5601,3	9,1	7,2	—
2	0,7404	—	0,60	−0,02	266,7	433,9	2001	6	351	−0,2	18,3420	16,1049	5592,8	9,1	7,4	—
3	0,7616	—	0,50	−0,08	271,9	443,2	2042	6	358	+0,1	18,4744	16,1695	5762,3	9,1	7,2	—
							Ortho-Phtalsäure-Dimethyläther, flüssig.									
1	0,8144	—	0,48	−0,10	163,2	302,3	1080	5	233	+0,15	16,5727	14,6874	4713,3	9,1	7,6	—
2	0,9807	—	0,40	−0,22	180,8	347,4	1236	5	265	+0,6	17,1942	14,9250	5673,0	9,1	8,4	—
3	1,1505	—	0,22	−0,52	223,1	417,1	1492	5	321	+1,8	18,1600	15,4953	6661,8	9,1	8,6	—
4	1,0362	—	0,36	−0,30	197,7	374,1	1330	5	287	+0,9	17,5581	15,1545	6009,0	9,1	8,2	—
5	1,4100	—	0,54	−0,34	188,1	428,2	1487	5	309	+1,0	18,2920	15,0289	8157,8	9,1	9,3	—
6	1,2320	—	0,66	−0,16	159,7	370,8	1285	5	266	+0,3	17,5018	14,6464	7138,5	9,1	8,2	—

6	1,2320	—	0,66	—0,16	159,7	370,8	1285	5	266	+0,3	17,5018	14,6464	7138,5	9,1	8,2	—

Meta-Phtalsäure-Dimethyläther.

1	1,0072	—	0,14	—0,46	174,9	442,6	1209	5	259	+1,6	17,1496	14,8348	5787,0	9,1	8,6	—
2	0,9822	—	0,58	0	30,7	197,9	629	5	115	—0,3	15,1409	12,8843	5641,5	9,1	9,6	—
3	1,0259	—	0,10	—0,48	163,9	334,6	1175	5	250	+1,65	17,0434	14,6834	5900	9,1	8,8	—

Para-Phtalsäure-Dimethyläther.

1	0,8056	—	0,44	—0,07	289,8	427,9	1574,7	5	360	0	18,2678	16,4130	4637,0	9,1	7,8	—
2	0,5915	—	0,82	+0,29	192,3	297,1	1080	5	245	—1,45	16,4572	15,0959	3403,3	9,1	6,0	—

Oxalsäure-Dimethyläther.

1	1,0318	—	0,16	—0,07	125,7	229,5	806,1	5	178	+0,15	15,5801	14,1678	3531,2	9,1	11,2	—
2	0,8143	—	0,22	—0,02	157,4	240,1	869	5	199	—0,1	15,7164	14,5989	2793,7	9,1	8,2	—
3	1,8072	—	0,14	—0,32	202,8	385,2	1336	5	294	+1,0	17,6863	15,2157	6176,5	9,1	7,9	—
4	1,0620	—	0,40	+0,04	204,6	313,3	1137	5	259	—0,4	16,7102	15,2497	3651,3	9,1	10,8	—

Bernsteinsäure-Dimethyläther, fest.

1	1,1747	—	0,68	+0,18	35,2	205,0	638	5	121	—1,0	15,2225	12,9498	5681,8	9,1	14,2	—
2	1,1811	—	0,56	0	113,6	283,1	949	5	199	—0,3	16,3024	14,0165	5714,8	9,1	14,6	—
3	1,1590	—	0,34	0	55,3	220,7	707	5	138	—0,2	15,4520	13,2119	5600,3	9,1	10,0	—

Bernsteinsäure-Dimethyläther, flüssig.

1	1,2080	—	0,32	—0,24	491,7	661,1	2464	5	577	+0,65	21,5005	19,1466	5884,8	9,1	12,6	—
2	1,1565	—	0,52	—0,10	426,9	591,2	2195	5	510	+0,1	20,5170	18,2678	5623,0	9,1	10,6	—
3	1,1787	—	0,56	0	454,0	621,8	2309	5	539	—0,25	20,9336	18,6369	5741,8	9,1	11,8	—

Fumarsäure-Dimethyläther.

1	1,2470	—	0,80	+0,20	15,8	189,6	588	5	103	—1,1	15,0020	12,6890	5782,5	9,1	12,6	—
2	1,1755	—	0,32	—0,10	144,8	304,7	1061	5	225	+0,2	16,6059	14,4317	5435,5	9,1	8,4	—
3	1,1206	—	0,37	—0,05	136,9	290,1	1016	5	214	0	16,4041	14,3279	5190,5	9,1	8,0	—
4	0,7583	—	0,34	—0,02	103,7	207,9	728	5	156	—0,1	15,2796	13,8730	3516,5	9,1	5,2	—

Versuchs-Nr.	Substanz	Zündmasse	v	v'	τ	τ'	$\sum_1^{n-1} \vartheta\, r$	n	$\frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2}$	$\Sigma\, \Delta\, t$	ϑ_n (corr.)	ϑ_1	$\frac{\vartheta_n - \vartheta_1}{2500}$	Correctionen Fe	Correctionen HNO_3	Correctionen Zündmasse
	Grm.	Grm.	pp.	pp.	pp.	pp.	pp.		pp.	pp.	Grad	Grad	Grad	cal.	cal.	cal.
Trimesinsäure-Trimethyläther.																
1	1,0095	—	0,36	—0,08	231,0	384,9	1393	5	308,5	+0,1	17,6863	15,6065	5199,5	9,1	8,7	—
2	1,0011	—	0,44	—0,04	197,7	350,2	1253	5	274,5	—0,1	17,2157	15,1570	5146,8	9,1	8,3	—
3	1,1348	—	0,28	—0,14	248,3	420,6	1517	5	334,9	+0,4	18,1750	15,8392	5839,5	9,1	8,5	—
Citronensäure-Trimethyläther.																
1	1,1222	—	0,62	+0,06	80,5	221,9	754	5	152	—0,5	15,4614	13,5670	4736,0	9,1	13,3	—
2	1,0915	—	0,54	—0,02	121,5	258,6	905	5	191	—0,2	15,9677	14,1243	4608,5	9,1	12,0	—
3	1,1318	—	0,42	—0,10	168,8	309,7	1104	5	240	+0,2	16,6750	14,7625	4781,3	9,1	13,2	—
4	1,1433	—	0,36	—0,16	174,4	316,3	1129	5	246	+0,4	16,7683	14,8362	4830,3	9,1	14,4	—
Citronensäure.																
1	1,2470	St.0,0565	0,26	—0,10	349,5	457,6	1727	5	404	+0,2	18,6657	17,2157	3625,0	9,1	3,7	529,6
2	1,3377	St.0,0213	0,44	+0,06	279,6	385,9	1436	5	333	—0,45	17,6863	16,2737	3531,5	9,1	3,2	199,7
3	1,6197	St.0,0235	0,20	—0,23	348,0	472,6	1775	5	411	+0,7	18,8909	17,1928	4245,3	9,1	3,6	220,3
4	1,3989	St.0,0219	0,30	—0,06	323,1	432,9	1625	5	378	+0,1	18,3339	16,8589	3687,5	9,1	3,4	205,3
Mellithsäure-Hexamethyläther.																
1	0,9246	—	0,34	0	199,9	317,9	1141	5	259	—0,2	16,7764	15,1830	3983,5	9,1	7,9	—
2	1,0604	—	0,18	—0,21	213,6	347,1	1245	5	281	+0,6	17,1955	15,3706	4562,3	9,1	8,9	—
3	0,9423	—	0,12	—0,21	230,2	348,1	1265	5	290	+0,7	17,2104	15,5874	4057,5	9,1	8,5	—

Ueber die Einwirkung von Alkalien und Ammoniak auf halogensubstituirte Chinone;

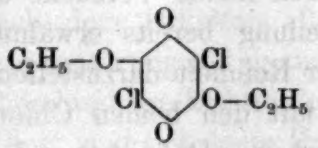
von

Fr. Kehrmann.

II. Mittheilung.

Allo-Isomerie bei Chinon-Derivaten.[1])

Vor etwa 5 Monaten[2]) habe ich die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Chloranil zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht und festgestellt, dass es unter genau einzuhaltenden bestimmten Versuchsbedingungen gelingt, zwei Chloratome des Chloranils direct durch Aethoxyl-Gruppen zu ersetzen. Der so mit Aethylalkohol erhaltene Körper, seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach ein Dichlordiäthoxy-chinon, wurde wegen seiner Fähigkeit, mit überschüssigen Aetzalkalien Chloranilsäure zu bilden, als p-Derivat von der Formel



aufgefasst.

Die gleiche Formel kommt nun auch dem Aethyläther der Chloranilsäure zu, welcher von Stenhouse[3]) vor längerer Zeit aus Silberchloranilat und Jodäthyl erhalten worden ist.

---

[1]) Da die Ursache der obwaltenden Isomerie-Verhältnisse nicht wohl jetzt schon erkannt zu werden vermag, so habe ich dieselben einstweilen nach dem Vorgange von A. Michael als Allo-Isomerie bezeichnet, ohne jedoch den Anschein erwecken zu wollen, als ob ich geneigt sei, dieselben für gleichartig mit den bei den Crotonsäuren u. s. w. beobachteten Verhältnissen anzusehen.

[2]) Dies. Journ. [2] 39, 318.

[3]) Ann. Chem., Suppl. 8, 14.

Der von Stenhouse gegebenen kurzen Beschreibung seines Aethers zufolge, konnte dieser in der That, abgesehen von einer Schmelzpunktsdifferenz von 8°, mit der von mir erhaltenen Substanz identisch sein. Dennoch hielt ich es für nothwendig, diese Voraussetzung der Identität durch den Versuch zu stützen, und zu meiner Ueberraschung erwies sich der nach Stenhouse dargestellte Chloranilsäureäther als durchaus verschieden, so dass beide Körper als isomer betrachtet werden müssen. Polymerie ist wegen der geringen Differenzen in den physikalischen Eigenschaften beider Körper so gut wie ausgeschlossen, es ist jedoch immerhin wünschenswerth, die Isomerie durch Anwendung physikalischer Methoden sicherzustellen.

Das unerwartete Resultat der Vergleichung beider auf verschiedenem Wege dargestellten Aether hat mich veranlasst, den obwaltenden Verhältnissen etwas näher zu treten. Zunächst wurde festgestellt, dass auch ein mit Methylalkohol und Aetzkali aus Chloranil dargestelltes Dichlordimethoxychinon verschieden ist von dem nach dem Vorgange von Stenhouse aus Silberchloranilat und Methyljodid dargestellten Chloranilsäuremethyläther, und dass sich diese Verschiedenheit in entsprechender Weise geltend macht, wie bei den Aethylverbindungen. Sodann waren meine Versuche darauf gerichtet, die in der ersten Mittheilung bereits erwähnten beiden Chinone im Zustande grösserer Reinheit darzustellen, um bei dem nothwendigen Vergleich mit den beiden Chloranilsäureäthern auf sicherm Boden zu stehen. Dabei hat sich herausgestellt, dass mit alkoholischem Kali immer beide Isomere je nach den Versuchsbedingungen in wechselnden Mengen neben einander erhalten werden, während aus Silberchloranilat immer nur die eine Modification entsteht.

Die Trennung der Isomeren hat mir wegen der ziemlich weit gehenden Aehnlichkeit in den Eigenschaften anfangs bis zur Auffindung einer sichern Trennungsmethode viel Zeit und Mühe gekostet. Im Folgenden sollen daher mit Rücksicht auf die Bedeutung der Thatsachen die angewandten Methoden der Reindarstellung aller 4 Körper genau beschrieben werden. Die aus Silberchloranilat und Alkyljodid erhaltene Modification soll in der Folge als α-Verbindung, die aus Chloranil mit

Kaliumalkoholat erhaltene als β-Verbindung unterschieden werden. In Betreff der

I. Einwirkung von Kaliumäthylat auf Chloranil

kann im Wesentlichen auf die früher befolgte und a. a. O. beschriebene Methode verwiesen werden. Hinzuzufügen ist, dass um so mehr vom β-Derivat entsteht, je niedriger die Temperatur gehalten wird und je verdünnter die anzuwendende Kalilösung ist, während bei erhöhter Temperatur und grösserer Concentration die Ausbeute von α-Verbindung steigt, die Gesammtausbeute jedoch in Folge weiter gehender Verseifung verringert wird. Zur Reindarstellung der β-Verbindung wurde schliesslich folgendermassen verfahren.

Zur Suspension von 50 Grm. sublimirtem feingepulverten Chloranil in 1 Lit. 99 procent. Alkohol wurde tropfenweise unter Eiskühlung und andauerndem Umschütteln die berechnete Menge 1 procent. alkoholisches Kali innerhalb $1^1/_2$—2 Stunden hinzugefügt, alsdann nach dem Vermischen mit $^1/_2$ Lit. Wasser kochend filtrirt, und die aus dem Filtrat nach dem Erkalten angeschossenen Krystalle zunächst zwei bis drei Mal aus reinem und schliesslich aus mit Benzol gesättigtem Alkohol umkrystallisirt. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet sich der Körper nach dem Erkalten allmählich in Gestalt prachtvoller, dicker, treppenförmig auf einander sitzender granatrother Tafeln von rhombischem Habitus aus, deren Schmelzpunkt bei 97°—98° liegt und sich beim Umkrystallisiren nicht ändert. Die Farbe dünner Blättchen ist goldgelb. Aus Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether erscheint die gleiche Form. Bei Befolgung der angegebenen Bereitungsweise konnte ich die Bildung der α-Verbindung nicht beobachten. Letztere entsteht jedoch in ziemlicher Menge, wenn die Versuchstemperatur in der Nähe des Siedepunktes des Alkohols gehalten wird. Man erkennt dann beim Umkrystallisiren des Rohprodukts aus Alkohol neben den rhombischen Täfelchen der β-Verbindung eigenthümlich tannenzweigartig gruppirte rothe Nadeln, welche in heissem Alkohol leichter, in kaltem schwerer löslich sind, als die Täfelchen und durch fractionirtes Krystallisiren davon getrennt werden können. Nach der voll-

ständigen Reinigung schmolzen die Nadeln bei 104°—105° und erwiesen sich bei der Vergleichung sofort als identisch mit dem bei der

II. Einwirkung von Jodäthyl auf Silberchloranilat entstehenden und von Stenhouse beschriebenen α-Isomeren. Da dieses hierbei ganz ausschliesslich erhalten wird, so ist diese Bereitungsart die bessere.

Frisch gefälltes und gut getrocknetes chloranilsaures Silber wurde mit der 3—4 fachen der theoretischen Menge Jodmethyl unter zeitweiligem Schütteln so lange bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, bis der Niederschlag die gelbliche Farbe des Jodsilbers angenommen hatte, wozu 3—4 Tage erforderlich waren. Der nach dem Verdunsten der ganzen Masse bleibende Rückstand wurd sodann zwei bis drei Mal mit kleinen Mengen kochenden Wassers und schliesslich mit siedendem Alkohol extrahirt. Die gelbrothe, alkoholische, heiss filtrirte Lösung schied bei genügender Concentration die α-Verbindung in Gestalt der charakteristischen tannenzweigartig gruppirten rothen Prismen fast vollständig ab, deren constanter Schmelzpunkt 104°—105° ist, also 7°—8° höher wie der der β-Verbindung, welche, wie bereits angegeben, bei 97°—98° constant schmilzt. Durch blosses Umkrystallisiren vermögen beide Verbindungen nicht in einander überzugehen, ebenso wenig durch Berührung eines Krystalls der einen Modification mit der übersättigten Lösung der andern. Die α-Verbindung ist im Allgemeinen etwas schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol, Eisessig, Benzol in derselben Form. Dünne Lamellen sind viel weniger gelbstichig wie die β-Verbindung, dicke Krystalle erscheinen indes in der Farbe nahezu gleich.

Die Analyse zeigte die gleiche Zusammensetzung beider Substanzen.

	Berechnet für $C_6O_2Cl_2(O—C_2H_5)_2$:	Gefunden:			
		β-Verbindung		α-Verbindung	
C	45,28	45,54	45,03	45,67	45,62
H	3,77	3,77	4,13	4,22	4,05
Cl	26,79	—	27,01	—	26,98

III. Die Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf Chloranil lieferte, genau in der vorstehend beschriebenen

Weise durchgeführt, stets ein durch Alkoholkrystallisation überhaupt nicht zu trennendes Gemenge von undeutlichen rothen Körnchen mit glänzenden Blättchen. Auch hier bildet sich, wie bei der Trennung durch Benzol ersichtlich wurde, immer um so mehr der in Benzol schwerer löslichen β-Verbindung, je niedriger die Temperatur gehalten wurde. Zur Reindarstellung derselben wurde das einmal aus siedendem Methylalkohol umkrystallisirte und getrocknete Gemisch zuerst mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von kaltem Benzol ausgezogen, und der Rückstand mit siedendem Benzol in Lösung gebracht. Beim Erkalten bildeten sich eigenthümliche, rhombisch umschriebene Aggregate von körnigen, rothen Krystallen, welchen sich nach einiger Zeit glänzende Blättchen beigesellten. In diesem Augenblicke wurde die Lösung abgegossen, und die erste Ausscheidung noch einigemal aus Benzol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant bei 156°—157° blieb. (Das in meiner ersten Abhandlung kurz beschriebene Methylderivat vom Schmelzpunkt 130° war, wie sich später herausgestellt hat, ein Gemenge der Isomeren, deren Trennung ich damals noch nicht ausführen konnte. Die dort beschriebenen Aethylverbindungen waren dagegen nahezu reine Körper, da der damals gefundene Schmelzpunkt des Chinons nur 2° niedriger lag, wie der der absolut reinen β-Verbindung, während der für das daraus mit $SnCl_2$ und Salzsäure erhaltene Hydrochinon gefundene, wie im Folgenden klar werden wird, dem α-Hydrochinon angehörte.)

Die Reindarstellung des β-Derivats wurde noch erheblich erschwert durch seine Eigenschaft, aus Benzol je nach den Umständen in zwei verschiedenen Formen zu krystallisiren. Lässt man nämlich eine heiss gesättigte Lösung an einem ruhigen Ort abkühlen, so dass die Krystallbildung erst nach dem Erkalten eintritt, so bilden sich die bereits erwähnten Aggregate undeutlicher Körner. Veranlasst man jedoch Krystallisation der noch warmen Lösung durch Schütteln derselben, so scheiden sich neben den Körnern noch gut ausgebildete, langprismatische, durchsichtige, speerförmig zugespitzte Krystalle ab, welche bisweilen allein entstehen, wenn eine heiss gesättigte Lösung mit einem solchen Krystalle in Berührung erkaltet. Beide Formen schmelzen bei 157°—158° und sind

in kalten Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol sehr schwer löslich, ziemlich leicht besonders in siedendem Benzol, bedeutend weniger in siedendem Alkohol und Eisessig.

In den benzolischen Mutterlaugen befindet sich neben viel von der β-Verbindung die Gesammtmenge des α-Derivats. Dasselbe krystallisirt aus denselben in concentrisch gruppirten, blättrigen Krystallen, deren vollständige Reinigung nur schwierig durch wiederholtes Umkrystallisiren und Auslesen gelungen ist. Sie schmolzen alsdann bei 141°—142° und erwiesen sich als identisch mit dem durch

IV. Einwirkung von Jodmethyl auf chloranilsaures Silber ausschliesslich entstehenden Chloranilsäuremethyläther. Genau wie der Aethyläther dargestellt, krystallisirte derselbe aus Benzol in grossen, dicken, dunkelgranatrothen, rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 141°—142°. Eine sehr geringe Beimengung der β-Verbindung bewirkt, dass er zwar in derselben Form, jedoch in dünnblättrigen Krystallen anschiesst. In Alkohol, Eisessig in der Kälte wenig, in der Wärme ziemlich löslich.

Beide Aethylverbindungen schmelzen beim Kochen mit Wasser und sind mit Wasserdampf etwas flüchtig. Sie besitzen alsdann deutlichen Chinongeruch. Die Methylderivate schmelzen nicht beim Kochen mit Wasser und verflüchtigen sich mit Wasserdämpfen so gut wie nicht. Ein Uebergang der Isomeren in einander, findet hierbei nicht statt.

Die Analyse der Methylderivate ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_6Cl_2O_2(O—CH_3)_2$:	Gefunden:		
		α-Verbind.		β-Verbind.
C	40,54	41,18	40,95	40,70
H	2,53	2,62	2,88	2,73
Cl	29,95	—	30,47	29,85

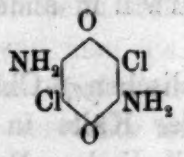
V. Verhalten gegen Ammoniak und aromatische Amine.

Ganz verschieden verhalten sich α- und β-Aether gegenüber Ammoniak und Anilin. Die aus chloranilsaurem Silber und Alkyljodiden dargestellten α-Verbindungen verhalten sich den genannten Reagentien gegenüber wie echte Ester der Chlor-

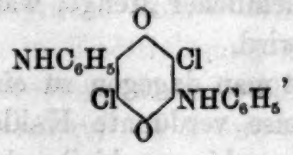
anilsäure, indem sie ganz glatt unter Abspaltung von Alkohol in die Amide und Anilide der Chloranilsäure verwandelt werden. Diese sind identisch mit den aus Chloranil durch Ammoniak und Anilin erhaltenen Derivaten, dem Chloranilamid und Chloranilanilid. Beide Substanzen können durch Vermittlung der Ester leicht in prachtvoll krystallisirtem Zustande und in grösster Reinheit erhalten werden.

Setzt man zu einer heissen, nicht zu concentrirten alkoholischen Lösung der α-Chinonäther einen kleinen Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak oder Anilin, so färbt sich die gelbrothe Lösung alsbald braunviolett, resp. grünlichbraun und nach einigen Augenblicken beginnt eine Ausscheidung von langen Nadeln des Chloranilamids, resp. grossen, schwarzbraunen Blättern des Anilids. Da ihre Bildung in einer klaren Lösung von beliebiger Concentration erfolgen kann, so erreichen die Nadeln des Chloranilamids leicht die Länge mehrerer Centimeter. Ein directer Vergleich mit den aus Chloranil erhaltenen Produkten ergab die völlige Identität beider auf verschiedenem Wege erhaltener Präparate.

Nach dieser Reaction sind Chloranilamid und -anilid unzweifelhaft als p-Diamido-p-dichlorchinon (I) und p-Dianilido-p-dichlorchinon (II) charakterisirt:



I.



II.

während die bisher ebenfalls statthaften verschiedenen anderen möglichen Formeln ausser Betracht kommen.

Verdünnte Kalilauge scheidet aus der alkoholischen Lösung beider α-Chinone sogleich chloranilsaures Kali ab.

Ganz abweichend verhalten sich die β-Chinonäther, jedoch unter sich ebenfalls vollkommen gleich. Wenig kaltes Ammoniak und Anilin greifen so langsam an, dass z. B. beim Verdunsten einer mit einem kleinen Anilin-Ueberschuss versetzten alkoholischen Lösung das β-Aethylderivat unverändert auskrystallisirt, während unter denselben Bedingungen das α-Derivat vollkommen in Anilid übergeht. Erhitzt man dagegen die

mit ziemlich viel Anilin versetzte alkoholische Lösung des β-Aethylderivates einige Zeit zum Sieden, so färbt sie sich dunkelgrün und scheidet bald lange, schwarzgrüne Nadeln eines vom Chloranilanilid sehr verschiedenen Anilids ab. Dasselbe lässt sich aus siedendem Benzol umkrystallisiren und erscheint daraus in dunkelmoosgrünen Nadeln mit violettbraunem Reflex. Die Farbe einer heissen Benzollösung erinnert an diejenige der grünen Chromoxydsalze, ist jedoch weniger rein und gelbstichiger; dicke Schichten sind bei durchfallendem Lichte dunkelblutroth. In ähnlicher Weise färbt sich die alkoholische Lösung des β-Aethylderivates mit überschüssigem Ammoniak ganz allmählich tief violett, ohne dass eine Ausscheidung erfolgt. Das gebildete Amid ist in Alkohol sehr leicht und auch in viel siedendem Wasser ziemlich löslich und hinterbleibt beim Verdunsten der alkoholisch-ammoniakalischen Flüssigkeit in Gestalt langer, schwarzvioletter Nadeln. Vom Chloranilamid ist die Verbindung durchaus verschieden. Sie bildet beim Kochen mit Aetzkali keine Spur Chloranilsäure.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten der β-Verbindungen gegen Aetzkali. Erhitzt man dieselben mit überschüssiger Kalilauge in wässriger Lösung, so bildet sich chloranilsaures Salz in ziemlicher Menge, während ein Theil in anderer Weise zersetzt wird.

Setzt man dagegen zu einer alkoholischen β-Chinonlösung tropfenweise verdünnte Kalilauge in der Kälte in geringem Ueberschuss bis zur bleibenden stark alkalischen Reaction, so färbt sich die Flüssigkeit im ersten Augenblick vorübergehend violett und wird dann ziemlich rasch gelblichroth, fast ungefärbt. Erhitzt man nun zum Kochen, so wird die Lösung plötzlich blauviolett, und enthält nun ein beständiges violettes Kalisalz, welches, in Wasser sehr leicht löslich, nur bei bedeutender Concentration auskrystallisirt und vom chloranilsauren Kali ganz verschieden ist. Die vorstehend angeführten Beobachtungen bedürfen noch der eingehenden Untersuchung, welche möglicherweise einigen Aufschluss über die Natur der vorliegenden Isomerie-Verhältnisse geben könnte.

VI. Reductionsversuche der α- und β-Verbindungen mit Zinnchlorür und Salzsäure; Uebergang der β-Isomeren in die α-Isomeren.

Ein theilweiser Uebergang der β-Reihe in die α-Reihe findet statt, wenn die β-Chinone mit Zinnchlorür und Salzsäure zu den Hydrochinonen reducirt werden. Der Uebergang erfolgt nur schwierig und unvollkommen bei gewöhnlicher, leichter bei erhöhter Temperatur. Leichter und vollständiger geht sie beim Aethylderivat vor sich, als beim Methylkörper.

Fast nur das β-Hydrochinonderivat wird erhalten, wenn die Reduction in der Kälte durch Schütteln einer ätherischen Chinonlösung mit $SnCl_2$ und ganz verdünnter Salzsäure bis zur Entfärbung vorgenommen wird, und der durch Waschen mit Wasser von $SnCl_2$ und Salzsäure befreite Aether der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Der Rückstand ist dann reines β-Hydrochinon und kann ohne Veränderung aus verdünntem siedenden Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt werden. Durch Oxydation der Eisessiglösung mit verdünnter Chromsäure wird das β-Chinonderivat zurückgebildet. Die β-Hydrochinone schmelzen bedeutend niedriger, wie die α-Hydrochinone.

Die Ueberführung ist dagegen beim Aethylderivat fast quantitativ, beim Methylderivat jedoch immer sehr unvollständig, wenn man die Reduction in Eisessiglösung mit $SnCl_2$ und ziemlich viel Salzsäure in Siedhitze bewerkstelligt. Der durch Wasserzusatz ausfallende Niederschlag liefert beim Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure zuerst Krystalle der schwerer löslichen α-Hydrochinone, und deren Mutterlauge beim weiteren Eindampfen oder Verdunsten Krystalle der β-Verbindungen. Die Umwandlung geht nur während der Reduction vor sich, da die fertig gebildeten 4 Hydrochinone nicht in einander überzugehen vermögen. Durch Oxydation werden sie glatt in die entsprechenden Chinone verwandelt, ohne dass hierbei eine Umwandlung stattzufinden scheint.

Die α-Hydrochinone entstehen ausschliesslich durch Reduktion der α-Chinone.

α-Dichlordiäthoxyhydrochinon,

$$C_6Cl_2(OH)_2(O—C_2H_5)_2{}^{\alpha},$$

nach den angegebenen Methoden dargestellt, krystallisirt aus

verdünnter Essigsäure in zolllangen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 151°—152°. Das in meiner ersten Mittheilung als Hydrochinon des damals bereits rein dargestellten β-Dichlordiäthoxychinons beschriebene Präparat vom Schmelzp. 148° bis 150° hat sich nachträglich als mit sehr wenig β-Hydrochinon vermischtes α-Hydrochinon ausgewiesen, welches bei der Reduction in normaler Weise gebildet worden, und wegen seiner Schwerlöslichkeit durch das Umkrystallisiren von dem grössten Theil des β-Derivats befreit war. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aether, Benzol u. s. w., unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser. Schmilzt nicht beim Kochen mit Wasser.

β-Dichlordiäthoxyhydrochinon,

$C_6Cl_2(OH)_2(O—C_2H_5)_2\beta$,

in der angegebenen Weise dargestellt, krystallisirt aus Eisessig, Aether oder Alkohol in äusserst löslichen, atlasglänzenden, farblosen Blättern oder Nadeln vom Schmelzp. 108°—109°. Schmilzt unter Wasser bereits bei 70°, indem sich ein grosser Theil löst und beim Erkalten wieder ausfällt.

α-Dichlordimethoxyhydrochinon bildet aus verdünnter Essigsäure farblose, durchsichtige, kurzprismatische, zu langsäuligen Aggregaten vereinigte Kryställchen vom Schmelzp. 195°—196°. Ziemlich löslich in Alkohol, Eisessig, Aether, Benzol u. s. w. Fast unlöslich in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser.

β-Dichlordimethoxyhydrochinon,

$C_6Cl_2(OH)_2(OCH_3)_2\beta$,

krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in zolllangen, spiessigen, schief abgeschnittenen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 156° bis 157° und ist etwas löslicher in den genannten Flüssigkeiten, als das isomere.

Analysen der Hydrochinone:

	A) Berechnet für $C_6Cl_2(OH)_2(O—C_2H_5)_2$:	Gefunden: α-Verbind.	β-Verbind.
C	44,94	45,37	44,86
H	4,49	4,82	4,94
Cl	26,59	26,17	26,80

	B) Berechnet für $C_6Cl_2(OH)_2(O—CH_3)_2$:	Gefunden: α-Verbind.	β-Verbind.
C	40,12	40,17	40,36
H	3,34	3,50	3,74
Cl	29,70	29,40	—

Betrachtungen über die Ursache der beobachteten Isomerie-Verhältnisse sollen bis auf Weiteres unterbleiben. Möglicherweise gehört eine Beobachtung von Graebe[1]) hierher, wonach das aus der Hydrochloranilsäure mit PCl_5 erhaltene Chlorid $C_6Cl_4(OH)_2$ verschieden sein soll vom Tetrachlorhydrochinon, mit dem es unsern structurtheoretischen Ansichten nach identisch sein könnte. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Coblenz u. Freiburg i. B., August 1889.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

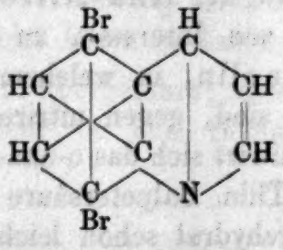
XXXIX. Zur Kenntniss der Dibromchinoline;

von

Ad. Claus und **C. Geisler.**

Von den 6 möglichen, im Benzolkern substituirten, zweifach gebromten Derivaten des Chinolins sind bis heute in unserer Literatur nur zwei angeführt: nämlich die o-ana-, und die o-p-Verbindung, beide auf synthetischem Wege aus den entsprechenden Dibromanilinen dargestellt.

I. Das o-ana-Dibromchinolin:



ist von Metzger[2]) dargestellt und schon in einigen seiner Derivate genauer untersucht worden. Metzger hat für identisch mit diesem Derivat dasjenige Dibromprodukt erklärt, welches nach La Coste[3]) bei der directen Bromirung des Chinolinchlorhydrates entsteht. Da diese Vermuthung Metzger's aus bestimmten, bei einer andern Gelegenheit zu er-

[1]) Ann. Chem. 146, 32.
[2]) Ber. 17, 188. [3]) Das. 14, 917; 15, 191.

örternden Gründen, keine grosse Wahrscheinlichkeit für sich hat, so schien es uns wünschenswerth, für das o-ana-Dibromchinolin durch eingehendere Untersuchung seiner Derivate eine genaue Charakteristik festzustellen. Dazu eignen sich besonders das Chlorhydrat, das Chlorplatinat, das Jodmethylat (wenn darstellbar), die Nitrirungsprodukte und die Sulfonderivate.

Das o-ana-Dibromchinolin bildet farblose Nadeln, die bei 127° — 128° (uncorr.) schmelzen; bei der Oxydation mit Permanganat bildet es nur Pyridindicarbonsäure, welche bei 180° in Nicotinsäure (Schmelzp. 229°) übergeht. — Aus concentrirter Salzsäure krystallisirt das, durch Wasser leicht dissociirende, salzsaure Salz beim Eindunsten im Exsiccator in grossen, farblosen Krystallblättern, die bei 190°—192° schmelzen.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus salzsaurer Alkohollösung in gelben Nädelchen, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium nichts mehr beim Trocknen in einer Temperatur von 110° verlieren. Gefund.: 19,62%, berechn.: 19,72% Pt.

Mit Jodmethyl vermag das o-ana-Dibromchinolin nicht ein Additionsprodukt zu bilden, wenigstens tritt bei mehrstündigem Erhitzen der entsprechenden Gemenge auf 140° im geschlossenen Rohr eine Verbindung nicht ein!

Da, wie bekannt, durch directes Nitriren aus dem Chinolin nur die Ortho- und die Ana-Nitroverbindung erhalten werden, so war es von Interesse, zu untersuchen, wie sich dieses Dibromchinolin, in welchem diese beiden Stellen durch Brom besetzt sind, gegen nitrirende Agentien verhält. Auffallender Weise nitrirt sich das o-ana-Dibromchinolin durch ein Gemisch von 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) und 4 Thln. Schwefelsäurehydrat schon leicht in der Kälte, und es entsteht in guter Ausbeute (aus 20 Grm. 22,8 Grm. Nitroprodukt) ein Nitro-o-ana-Dibromchinolin, das nach dem Reinigen in schönen, seideglänzenden, farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 155° (uncorr.) schmelzen, in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich sind, sich dagegen in heissem Alkohol, wie in Aether, oder Chloroform etc. leicht lösen.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	48,19	48,08 %.

Diese Nitroverbindung bildet, wenn sie in überschüssiger Säure von genügender Concentration gelöst ist, gut krystallisirende Salze, die beim Zusammenkommen mit Wasser sofort, an der Luft allmählich zerfallen. — Das salzsaure Salz bildet kleine, gelblichweisse Krystalle, die bei 228° (uncorr.) beim schnellen Erhitzen schmelzen.

Das Platindoppelsalz: $(C_9H_4Br_2(NO_2)N.HCl_2).PtCl_4$, fällt als gelblichrother Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus heisser alkoholischer Salzsäure orangefarbene Nädelchen liefert. Dieselben erleiden beim Erhitzen erst oberhalb 300° Zersetzung, ohne vorher zu schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,23	18,14 %.

Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung nach der gewöhnlichen Methode entsteht das entsprechende

Amido-ana-Dibromchinolin: $C_9H_4Br_2(NH_2)N$. Man erhält dasselbe durch Destillation mit Wasserdampf als farblose, kleine Nadeln vom Schmelzp. 165° (uncorr.)

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,27	9,30 %.

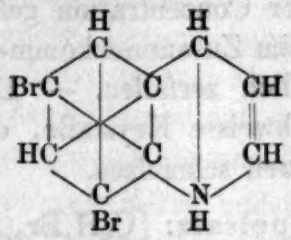
Wir haben diese Verbindung zunächst durch Ersetzung der Amidogruppe mittelst Brom in das entsprechende

Tribromchinolin übergeführt; dieses wurde in glänzenden, farblosen Nadeln von dem Schmelzp. 174° (uncorr.) erhalten.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	65,57	65,50 %.

Ob dieses Tribromchinolin mit dem Lubavin'schen (Schmelzp. 173°—175°) identisch ist, müssen erst weitere Untersuchungen, die wir uns (auch in Betreff des angegebenen Amidodibromchinolins) vorbehalten, ergeben. Erwähnt sei vorläufig noch, dass beim directen Bromiren des o-ana-Dibromchinolins ein Tribromid vom Schmelzp. 115° (uncorr.), also ein ganz anderes Produkt erhalten wurde.

II. Das o-p-Dibromchinolin:



ist von La Coste[1]) dargestellt, oder vielmehr als Nebenprodukt bei der Ueberführung des p-Bromanilins in p-Bromchinolin aus dem das erstere verunreinigenden Dibromanilin erhalten worden. Wir haben aus reinem o-p-Dibromanilin (Schmelzp. 79,5°) diese Base in grösserer Menge dargestellt; und es sei in dieser Beziehung nur erwähnt, dass man bei dieser Darstellung mit Vortheil statt des Nitrobenzols die zuerst von Claus und Stiebel empfohlene Pikrinsäure anwendet, wenn man dafür sorgt, dass die Reaction nicht zu heftig wird. Die reine Base bildet seideglänzende, farblose, feine Nadeln, deren Schmelzpunkt, wie La Coste angegeben, bei 101° (uncorr.) liegt. Sie liefert unter ähnlichen Bedingungen, wie das o-ana-Dibromchinolin, mit den Säuren krystallisirende Salze, vermag aber auch nicht, mit Jodmethyl ein Additionsprodukt zu bilden; wenigstens nicht unter den gewöhnlichen Bedingungen, d. h. bei mehrstündigem Erhitzen des Reactionsgemisches im geschlossenen Rohr auf 120°—140°.

Durch Einwirkung eines Nitrirungsgemisches wird analog der o-ana-Verbindung das o-p-Dibromchinolin in der Kälte leicht nitrirt; und zwar entsteht auch nur ein Mononitroprodukt, indem hier offenbar die Nitrogruppe in die ana-Stellung tritt. Wenn wir uns nun freilich auch den strikten Beweis hierfür noch vorbehalten müssen, so glauben wir doch die neue Verbindung schon als:

ana-Nitro-o-p-Dibromchinolin bezeichnen zu dürfen. Dasselbe krystallisirt in schönen, glänzenden Blättchen, die meist einen grünen Schimmer zeigen und bei 162° (uncorr.) schmelzen. Die Base bildet mit Säuren leicht dissociirende, aber schön krystallisirende Salze.

---

[1]) Ber. 15, 559.

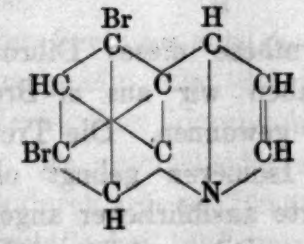
Das Platindoppelsalz: $(C_9H_4Br_2(NO_2)N.HCl)_2.PtCl_4$ fällt bei der Darstellung auf die gewöhnliche Weise als ziegelrothes Pulver, lässt sich aber aus heisser Salzsäure zu kleinen, rothen Nadeln umkrystallisisiren. Diese sind wasserfrei und lassen sich ohne wesentliche Veränderung bis auf 310° erhitzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	18,28	18,24 %.

Zur Bestimmung der von der Nitrogruppe eingenommenen Stellung wurde der ganze Vorrath des neuen Nitrodibromchinolins der Reduction mit Zinnchlorür unterworfen. Im Gegensatz zu der oben beschriebenen Amidirung des Nitro-o-ana-Dibromchinolins, welche unter Gelbfärbung der Flüssigkeit vor sich ging und leicht die Isolirung des gewünschten Reductionsproduktes gestattete, bildete sich hier sofort ein rother Niederschlag, offenbar ein Zinndoppelsalz, aus welchem jedoch die Gewinnung des entstandenen Amidodibromchinolins nicht so einfach zu gelingen scheint, wenigstens wurde bei der Destillation des mit Kali zersetzten Produktes mit Wasserdampf nur eine sehr geringe Ausbeute an ana-Amido-o-p-Dibromchinolin gewonnen. Die Base war mit dem Wasserdampf in Form von Flocken überdestillirt, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Nädelchen übergehen, für welche wir den Schmelzpunkt zu 184° (uncorr.) bestimmten.

Zur Ueberführung dieser Amidoverbindung in das entsprechende Tribromchinolin reichten die erhaltenen Ausbeuten nicht aus; doch werden die Untersuchungen fortgesetzt.

III. m-ana-Dibromchinolin:



Das zur Synthese dieses bisher noch unbekannten Chinolinderivates verwendete symmetrische Dibromanilin war aus

p-Nitracetanilid durch Bromiren, Entacetyliren, Entamidiren[1]) und endlich Reduciren des erhaltenen symmetrischen Dibromnitrobenzols erhalten worden. Die Ueberführung in Dibromchinolin verläuft bei diesem Dibromanilin mit recht günstiger Ausbeute.

Das entstandene m-ana-Dibromchinolin wird nach dem Destilliren der Rohmasse mit Wasserdampf durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten in schönen, weissen, glänzenden Nadeln, deren Schmelzp. 110° (uncorr.) ist.

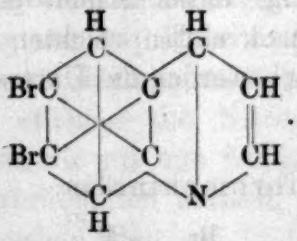
Die Base ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig etc. leicht, weniger in heissem Wasser löslich und nur sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
C	37,62	37,57 %
H	1,74	1,94 „
Br	55,74	55,66 „.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus der Lösung in überschüssiger concentrirter Salzsäure beim Stehen im Exsiccator in kleinen, farblosen Nadeln, die beim raschen Erhitzen bei 158° schmelzen.

Das Platindoppelsalz fällt als gelbrothes Pulver; aus heissem Salzsäurealkohol krystallisirt es in verfilzten Nädelchen, die sich beim Erhitzen im Capillarrohr gegen 240° zersetzen.

IV. m-p-Dibromchinolin:

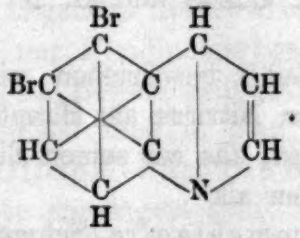


Das für die Synthese dieses Dibromchinolins nöthige m-p-Dibromanilin haben wir aus m-Bromacetanilid durch nochmaliges Bromiren gewonnen. Die Trennung der beiden hierbei entstehenden Isomeren gelingt ohne Schwierigkeit; sie ist an anderem Orte ausführlicher angegeben. — Bei der Chinolisirung des m-p-Dibromanilins bilden sich, wie die

[1]) Vergl. Stavenhagen: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889.

Theorie voraussehen lässt, zwei Dibromchinoline nebeneinander: nämlich die m-p- und die p-ana-Verbindung. Destillirt man das Rohprodukt aus dem Reactionsgemisch mit Wasserdampf, so geht eine fast weisse, voluminöse, aus Flocken bestehende Masse über, die, zunächst durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, beim nachherigen Umkrystallisiren aus Aether beim Eindunsten desselben in zwei deutlich verschiedenen Formen zurückbleibt, nämlich in Nadeln und in Prismen. Man trennt beide Substanzen auf mechanischem Wege. Die Prismen, welche in recht untergeordneter Menge entstehen, repräsentiren, wie gleich bewiesen wird, das m-p-Dibromchinolin und schmelzen bei 95° (uncorr.). Ihre Untersuchung wird eben fortgesetzt.

V. p-ana-Dibromchinolin:



Die Definition dieser Verbindung, welche aus Aether in feinen, bei 124° (uncorr.) schmelzenden Nadeln krystallisirt, ist dadurch gegeben, dass dieselbe gleichzeitig einerseits von Claus und Vis[1]) aus dem ana-Bromchinolin (durch Nitriren, Ueberführen der in Hauptmenge erhaltenen Nitroverbindung in die Amidoverbindung und Ersetzen der Amidogruppe durch Brom), und andererseits von Claus und Zuschlag[1]) auf analoge Weise aus dem p-Bromchinolin dargestellt worden ist.

Für das bei der Synthese entstehende zweite, bei 95° schmelzende, Dibromchinolin folgt die ihm oben zugewiesene Structur als m-p-Verbindung hieraus mit nothwendiger Consequenz von selbst. Es unterscheidet sich übrigens von der p-ana-Isomeren auch durch grössere Beständigkeit seines Chlorhydrates, dessen Krystalle bei 144° (uncorr.) schmelzen.

[1]) Vergl. die weiter folgenden Artikel.

Das salzsaure Salz des p-ana-Dibromchinolins kann nur aus überschüssiger concentrirter Säure erhalten werden; die kleinen, weissen Kryställchen zersetzen sich schon bei Wasserbadtemperatur.

Das Platindoppelsalz bildet einen gelben Niederschlag, oder kleine, gelbrothe Nädelchen, deren Zersetzungspunkt bei 250°—255° liegt.

Auch die Untersuchung dieser Verbindungen wird fortgesetzt.

XL. Ueber o-m-Dibromchinolin und einige Derivate des m-Bromchinolins und des ana-Bromchinolins;

von

Ad. Claus und **G. N. Vis.**

Vor einiger Zeit[1]) beschrieben wir ein, aus dem m-Bromchinolin beim Nitriren als Hauptprodukt entstehendes, Nitrobromchinolin, das wir seinen Eigenschaften nach aus theoretischen Gründen als

o-Nitro-m-Bromchinolin (Schmelzp. 192°) ansprachen. — Wir hatten dasselbe damals auch in die entsprechende Amidoverbindung durch Zinnchlorür übergeführt, und können der kurzen, a. a. O. S. 391 gegebenen, Beschreibung der letzteren das Folgende hinzufügen.

Das o-Amido-m-Bromchinolin bildet kleine, meist gelblich gefärbte Kryställchen, die bei 62° (uncorr.) schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, etwas in kochendem Wasser. Die Lösungen in Säuren sind intensiv gefärbt, ein Ueberschuss von Alkali macht die Farbe vollständig verschwinden. Ebenso ist das Zinndoppelsalz intensiv roth gefärbt. In alkoholischer Lösung mit Kali und Chloroform behandelt, giebt die Verbindung Carbylaminreaction.

Eine Brombestimmung liess finden:

	Berechnet:	Gefunden:
Br	35,87	35,89 %

---

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 389.

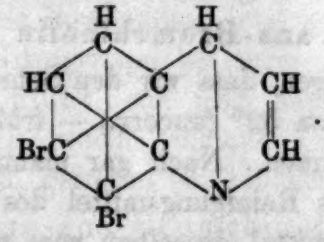
Das Platindoppelsalz krystallisirt aus heisser Salzsäure in langen, dünnen, gelbrothen Nadeln, welche sich bei 180° (uncorr.) unter Schwärzung zersetzen und der folgenden Zusammensetzung entsprechen:

$$(C_9H_5Br(NH_2)N.HCl)_2.PtCl_4.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	22,45	22,72 %.

Durch Diazotiren und Umsetzen des entstandenen gelben Diazosulfates mit Kupferbromür haben wir dieses Amidobromchinolin in das entsprechende Dibromchinolin übergeführt. Dasselbe ergab sich, nach der Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf und nachfolgendes Umkrystallisiren aus Alkohol, mit keinem der 5 bekannten, im vorhergehenden Aufsatz beschriebenen, benzolseitig zweifachbromirten Chinoline identisch. Da aber andererseits die Oxydation des ihm zu Grunde liegenden Nitrobromchinolins mittelst Kaliumpermanganat nur Pyridindicarbonsäure hatte entstehen lassen, also den sichern Beweis geliefert hatte, dass in dieser Verbindung und demnach auch in dem aus ihm entstehenden Amidobrom- und Dibrom-Chinolin beide Substituenten auf der Benzolseite angelagert sind, so folgt für unser Dibromchinolin mit nothwendiger Consequenz als die einzige noch übrig bleibende Structur die des

VI. o-m-Dibromchinolins:



Dasselbe krystallisirt in schönen weissen Nadeln, welche bei 112° (uncorr.) schmelzen. Es ist nicht nur durch den Schmelzpunkt, sondern auch durch die Eigenschaften seiner Derivate von dem m-p- und dem m-ana-Dibromchinolin charakteristisch verschieden. Doch ist die Untersuchung dieser Derivate (namentlich auch des Verhaltens gegen Jodmethyl) noch nicht abgeschlossen; wir lassen eben grössere Mengen des im Ganzen nicht leicht und nur umständlich zu beschaffenden

Materials darstellen. — Uebrigens sei erwähnt, dass wir neuerdings das o-m-Dibromchinolin, freilich auch nur in recht geringer Ausbeute, noch auf einem andern Weg erhalten haben. Wie in einer folgenden Abhandlung mitgetheilt werden wird, entsteht beim Sulfoniren des m-Bromchinolins als Hauptprodukt eine Sulfonsäure, für die durch ihre Reduction zu Hydrochinolin-o-sulfonsäure die Orthostellung der Sulfongruppe nachgewiesen ist. Wird diese m-Bromchinolin-o-sulfonsäure mit etwa der gleichen Menge Bromkalium innig gemischt und das Gemenge im Röhrchen etwa $^1/_2$ Stunde lang über 300° im Oelbad erhitzt, so erhält man bei der Destillation des Reactionsproduktes mit Wasserdampf das obenbeschriebene o-m-Dibromchinolin[1]) vom Schmelzp. 112°.

Für die Gewinnung des zweiten Nitroproduktes[2]), welches bei der Nitrirung des m-Bromchinolins immer, aber nur in ganz untergeordneter Menge (Schmelzp. 142°) entsteht, haben wir bisher vergeblich nach einer ausgiebigeren Darstellungsmethode gesucht. Alle Abänderungen in der bei der Nitrirung herrschenden Temperatur und in der Zusammensetzung des Nitrirungsgemisches (es wurde die Menge der Schwefelsäure bis auf das 20fache der rauchenden Salpetersäure gesteigert) waren ohne den gewünschten Erfolg.

Unsern früheren Angaben über das

ana-Bromchinolin

haben wir hinzuzufügen, dass wir den Schmelzpunkt der ganz reinen Base jetzt zu 52° (uncorr.) — frühere Angabe 48° — haben feststellen können. Nach gar mannigfachen Versuchen haben wir als bestes Reinigungsmittel des ana-Bromchinolins, resp. als Trennungsmittel desselben vom m-Bromchinolin, die Darstellung seines in kaltem Alkohol sehr schwer löslichen Oxalates gefunden; man verfährt am besten in folgender

---

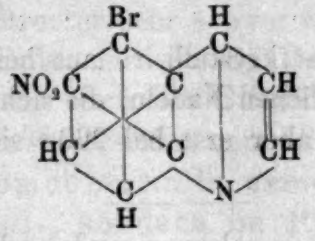
[1]) In gleicher Weise wird aus der, durch Sulfonirung des ana-Bromchinolins entstehenden, ana-Bromchinolin-o-sulfonsäure (die von Hrn. Würtz dargestellt und untersucht worden ist. Inaug.-Dissertation, Freiburg i. Br. 1888) das o-ana-Dibromchinolin vom Schmelzp. 128° leicht rein erhalten.

[2]) Dies. Journ. [2] 38, p. 391.

Weise: Das durch Chinolisirung von 70 Grm. m-Bromanilin erhaltene Rohprodukt wird, nach der früher beschriebenen ersten Reinigung durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure, in etwa 1 Lit. verdünnter warmer Salpetersäure gelöst und die Lösung schnell abgekühlt, worauf in der früher angegebenen Form nur das bei 199° schmelzende salpetersaure Salz des m-Bromchinolins rein ausfällt. Die Mutterlauge wird mit Kali zersetzt und das ausgefallene Oel, welches alles ana-Bromchinolin, aber auch stets noch beträchtliche Mengen der m-Verbindung enthält, in etwa 100 Ccm. Alkohol gelöst. Wird dieser Lösung eine Auflösung von 15 Grm. Oxalsäure in 25 Ccm. Alkohol zugesetzt, so erhält man eine Salzausscheidung, welche nach ein- bis zweimaligem Auswaschen mit kaltem Alkohol entweder direct, oder nach vorhergegangenem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzp. 143° (uncorr.) zeigt. Dieses Salz stellt das oxalsaure Salz des ana-Bromchinolins dar und liefert beim Verseifen mit Ammoniak die reine Base, welche in schönen, weissen, bei 52° (uncorr.) schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Für das bei der Nitrirung des ana-Bromchinolins als Hauptprodukt entstehende Nitroderivat (Schmelzp. 146°) hatten wir, seiner schwach basischen Eigenschaften wegen, gleichfalls die Orthostellung der Nitrogruppe diagnosticirt, jedoch die definitive Ortsbestimmung ausdrücklich vorbehalten (a. a. O. S. 392). Wir haben diese Bestimmung jetzt ausgeführt und dabei gefunden, dass die Nitrogruppe bei ihrer Einführung in das ana-Bromchinolin nicht, wie man hätte erwarten sollen, in die Orthostellung, welche zugleich Parastellung zu dem anaständigen Brom ist, getreten ist, sondern dass vielmehr

p-Nitro-ana-Bromchinolin:



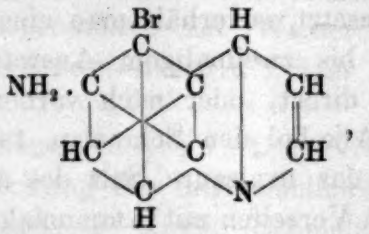
entstanden ist.

Diese Stellungsbeziehung ist zweifelsohne nachgewiesen

durch die Ueberführung der Nitroverbindung in die entsprechende Amidoverbindung und den Uebergang der letzteren bei Ersetzung der Amidogruppe durch Brom in p-ana-Dibromchinolin vom Schmelzp. 124° (uncorr.)

Das p-Nitro-ana-Bromchinolin hat nur noch sehr schwach basische Eigenschaften, insofern es sich nur in ganz concentrirten Säuren auflöst und mit Jodmethyl ein Additionsprodukt nicht liefert. Das früher beschriebene Platindoppelsalz (Zersetzungspunkt 255°) wird durch warmes Wasser sofort zersetzt.

Das p-Amido-ana-Bromchinolin:



entsteht durch Reduction der Nitroverbindung durch Zinnchlorür nach der gewöhnlichen Methode nur in sehr mässiger Ausbeute. Man erhält es in Form von kleinen, gelblichweissen Kryställchen, welche bei 105° (uncorr.) schmelzen. In heissem Wasser nur verhältnissmässig wenig löslich, wird es von verdünnten Säuren mit intensiver rother Farbe leicht aufgenommen. Mit alkoholischer Kalilauge auf Zusatz von Chloroform giebt es die Carbylaminreaction.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	35,87	35,53 %.

Sein Platindoppelsalz entspricht der Formel:

$$(C_9H_6Br(NH_2)N\,.\,HCl)_2\,.\,PtCl_4.$$

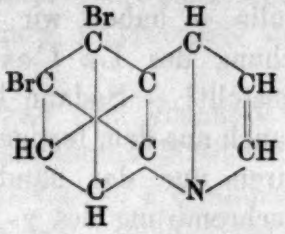
	Berechnet:	Gefunden:
Pt	22,7	22,44 %.

Das Chlorplatinat krystallisirt aus heisser salzsaurer Lösung in langen, röthlichen Nadeln, die sich bei 195°—200° zu schwärzen beginnen, aber erst bei 260° sich vollkommen zersetzen.

Durch Diazotiren in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung und Umsetzen der Diazoverbindung mit Kupferchlorür in der

üblichen Weise geht das p-Amido-ana-Bromchinolin, wie erwähnt, mit ziemlich guter Ausbeute über in das

p-ana-Dibromchinolin:



mit dem Schmelzp. 124° (uncorr.) und mit den früher angegebenen Eigenschaften.

XLI. Ueber gebromte Derivate des Chinolins;

von

Ad. Claus und **Ad. Welter.**

Nachdem, wie in den vorstehenden Aufsätzen beschrieben, die auf der Benzolseite substituirten Dibromchinoline nun sämmtlich definirt sind, musste es von Wichtigkeit erscheinen, die Beziehungen des durch directes Bromiren aus dem Chinolin entstehenden Dibromchinolins festzustellen. Denn wenn auch von Metzger für das nach La Coste's Methode (Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung von Chinolinchlorhydrat) erhaltene sogen. α-Dibromchinolin angegeben[1]) ist, dass es mit dem synthetisch dargestellten o-ana-Dibromchinolin identisch sei, so ist einerseits diese Schlussfolgerung eigentlich nur aus den annähernd übereinstimmenden Schmelzpunkten beider Verbindungen hergeleitet, und andererseits stehen der Ableitung dieser Structur sehr schwer wiegende Bedenken entgegen, die jedenfalls eine genaue Revision wünschenswerth machen. — In dem nach der Claus'schen Methode (durch Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Chinolindibromid) dargestellten Monobromchinolin ist unzweifelhaft das Bromatom nicht im Benzol-, sondern im Pyridinkern enthalten.

[1]) Ber. 17, 190. Vergl. oben S. 376.

Dass das bei dem nach La Coste zu gewinnenden Monobromchinolin gleichfalls der Fall ist, dass auch dieses γ-Bromchinolin ist, und nicht, wie La Coste verschiedentlich vermuthete, p-Bromchinolin — haben wir zunächst durch eine ausführliche Untersuchung des La Coste'schen Präparates ausser jeden Zweifel gestellt! — Sodann haben wir uns weiter davon überzeugt, dass auch aus dem fertigen γ-Bromchinolin durch weiteres Bromiren nur das nämliche Dibromchinolin entsteht. Diese Weiterbromirung des γ-Bromchinolins haben wir unter den verschiedensten Versuchsbedingungen — Erhitzen des bromwasserstoffsauren Bibromids, Behandeln des salzsauren Salzes, oder des freien γ-Bromchinolins mit wechselnden Mengen Brom und Wasser im geschlossenen Rohr bei den verschiedensten Temperaturen, Bromiren in Eisessig-, oder in Schwefelsäurehydrat-Lösung — ausgeführt: Immer trat dabei das auffallende Resultat hervor, dass Dibromchinolin nur ausserordentlich schwierig und stets nur in sehr geringer Menge gebildet wird. Wenn Brom einmal auf γ-Bromchinolin weiterwirkt, dann geht die Substitution meist gleich über die erste Phase hinaus, und es entsteht mit Vorliebe, indem bei Einwirkung von 2 Brom auf 1 Bromchinolin ein beträchtlicher Theil des letzteren unverändert bleibt, resp. verharzt, ein

Tribromchinolin, welches, direct gewonnen und noch nicht ganz rein, constant bei 166° schmilzt, dessen Schmelzpunkt aber durch fortgesetztes Reinigen auf 169° (uncorr.) steigt.

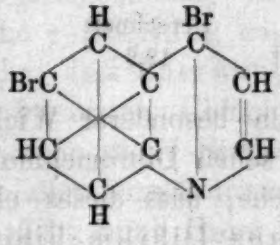
Die vorläufige Angabe von Claus und Tornier[1]), dass ein Dibromchinolin vom Schmelzp. 166° bei dieser Reaction entstehe, findet hiernach ihre Berichtigung. Die, wie gesagt, meist sehr geringen Mengen von Dibromchinolin, die aus dem γ-Bromchinolin, mag man bromiren, wie man will, erhalten werden, sind nur schwierig zu isoliren. Sie werden zunächst meist mit dem Schmelzp. 124°—126° erhalten und zeigen sich in diesem Zustande sofort mit dem La Coste'schen α-Dibromchinolin in jeder Hinsicht auf das genaueste übereinstimmend. Mag nun allerdings dieses Dibromchinolin aus dem γ-Bromchinolin durch Weiterbromirung nur in sehr untergeordneter Menge entstehen, jedenfalls ist durch unsere

[1]) Ber. **20**, 2872.

Versuche ausser allem Zweifel bewiesen, dass es daraus entsteht! Und dem gegenüber muss die Ableitung der Structur als o-ana-Dibromchinolin von vornherein als unwahrscheinlich erscheinen, da sie einen Ortswechsel des γ-ständigen Bromatomes voraussetzt.

In der That ergab eine genauere Untersuchung sowohl des, nach den oben erwähnten Methoden aus γ-Bromchinolin, wie auch des nach La Coste's Methode gewonnenen Dibromchinolins, dass es von dem o-ana-Dibromchinolin durchaus verschieden ist. Zunächst stellt sich nach genügender Reinigung der Schmelzpunkt auf 130° (uncorr.) und die Base krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, seideglänzenden Nadeln, die sich unverkennbar in ihrem ganzen Verhalten und in allen Reactionen mit dem aus dem p-Bromchinolin durch Weiterbromiren erhaltenen Dibromchinolin als identisch zu erkennen geben. Da diese Verbindung aber mit keiner der nur benzolseitig bromirten Dibromchinoline übereinstimmt, dagegen einerseits aus dem p-Bromchinolin, andererseits aus dem γ-Bromchinolin entsteht, so wird man sie wohl mit Recht als

VII. p-γ-Dibromchinolin:



ansprechen müssen.

Zur Darstellung aus dem p-Bromchinolin wird das Dibromadditionsprodukt des Hydrobromates etwa 4—6 Stunden auf 200° erhitzt. Glatt ist jedoch die Reaction auch hier nie, sondern man erhält stets ein Gemenge von unveränderter Monobromverbindung mit Tribromchinolin und Dibromchinolin, in welchem allerdings das Letztere immer die Hauptmasse ausmacht: Zum Theil sind diese Produkte in zolllangen, prachtvollen Nadeln in den Hals des Reactionsgefässes hineinsublimirt. Man behandelt Alles zusammen mit Natron, destillirt mit Wasserdampf und zerlegt das nun farblos gewordene Gemisch in salzsaurer Lösung auf bekannte Weise durch fractionirte Fällung in seine Componenten.

Die schönen, bei 130° (uncorr.) schmelzenden Nadeln lösen sich in kochender verdünnter Salzsäure oder Essigsäure auf und krystallisiren daraus beim Erkalten wieder unverändert in glänzenden, mehrere Millimeter langen Säulen, welche an der Luft bald undurchsichtig werden. Mit Wasserdampf leicht flüchtig, gut sublimirbar.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus der Lösung in kochender, concentrirter Salzsäure beim Erkalten in farblosen, vierseitigen, fächerförmig gruppirten Prismen, deren Schmelzp. 185° ist; sehr leicht durch Wasser, Alkohol oder verdünnte Säuren zersetzlich.

Das salpetersaure Salz ist in concentrirter Salpetersäure recht leicht löslich, bildet farblose Nadeln und Prismen, die bei 158° schmelzen.

Das Platindoppelsalz fällt aus der Lösung in concentrirter Salzsäure (ist die Säure verdünnt, so krystallisirt Base mit aus) auf Zusatz von Platinchlorid als hellgelber, metallisch glänzender Niederschlag. Aus alkoholischer Salzsäure erhält man es in kleinen, prismatischen Krystallen, die auf 300° erhitzt werden können, ohne zu schmelzen oder sich zu zersetzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,9	20,03 %.

Von besonderer Wichtigkeit für die Definition des La Coste'schen Dibromchinolins als p-γ-Dibromchinolin ist die Thatsache, dass dieses ein Jodmethylat bildet, während das o-ana-Dibromchinolin, wie oben[1]) hervorgehoben, eine solche additionelle Verbindung nicht einzugehen vermag.

Das Jodmethylat des p-γ-Dibromchinolins bildet sich leicht, wenn man die Base mit Jodmethyl etwa 2—3 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 120°—140° erhitzt; doch erfolgt die Vereinigung auch allmählich bei niedererer Temperatur. Die Verbindung krystallisirt je nach der Concentration der wässrigen Lösung in bald etwas heller, bald ganz dunkelrothen Prismen. Beim langsamen Krystallisiren entstehen gestreckte, spiessige Krystalle mit nur einer Fläche, die sich zur krystallographischen Bestimmung kaum eignen dürften. Doch konnte die Auslöschung bestimmt, und wenigstens in dieser Hinsicht für

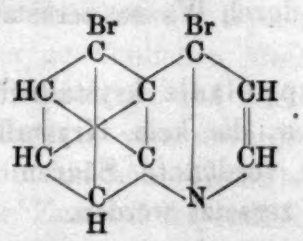
[1]) S. 376.

die Jodmethylate der auf die 3 verschiedenen Weisen erhaltenen Dibromchinoline vollkommene Uebereinstimmung nachgewiesen werden. Das Jodmethylat schmilzt nicht; bei höherer Temperatur verdampft es unter Zerlegung. In kaltem Alkohol, auch in kaltem Wasser ist es nur wenig löslich.

	Berechnet:	Gefunden:
J	29,6	29,2 %.

Die Nitroderivate des p-γ-Dibromchinolins werden eben noch untersucht.

VIII. ana-γ-Dibromchinolin:



Nachdem die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen, dass die Bromirung des Chinolins immer nur in γ-Stellung eintritt, und dass auch, wenn man p-Bromchinolin weiter bromirt, das neu eintretende Brom in die γ-Stellung tritt, festgestellt waren, lag der Gedanke nahe, dass überhaupt, zunächst in die auf der Benzolseite bromirten Chinoline ein weiter eingeführtes Bromatom immer in die γ-Stelle treten möchte, ja, dass dies vielleicht unter allen Umständen erfolgen möchte, so lange die γ-Stelle noch nicht durch Brom besetzt ist. Für das ana-Bromchinolin haben wir bereits die Richtigkeit dieser Speculation bestimmt nachweisen können, denn zu demselben Dibromchinolin, welches nach der Claus'schen Methode aus dem ana-Bromchinolin entsteht, sind Claus und Decker[1]) auch von dem γ-Bromchinolin aus gelangt, indem sie dieses nitrirten und die Nitrogruppe dann in der üblichen Weise durch Brom ersetzten. Die nachfolgenden Angaben sind sämmtlich an Präparaten der einen wie der anderen Herkunft controllirt.

Das ana-γ-Dibromchinolin krystallisirt aus Alkohol in langen, zarten, perlmutterglänzenden, meist büschelförmig

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 301.

gruppirten Nadeln, die bei 86° (uncorr.) schmelzen. Sie sublimiren sehr leicht und verdunsten leicht mit Alkohol und Wasser. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform etc. auf und auch in heissem Wasser sind sie ziemlich löslich. Dieses Dibromchinolin ist von den bis jetzt bekannten, welche ein Bromatom in γ-Stellung haben, das mit der ausgesprochensten Basicität.

Das salzsaure Salz krystallisirt in charakteristischen, glänzenden Tafeln des rhombischen Systems (von Stuhlmann gemessen). Das Salz ist ziemlich beständig, wird wenigstens durch verdünnte Säuren gewöhnlicher Concentration noch nicht, freilich aber sofort durch Wasser zersetzt. Der Schmelzpunkt ist 183° (uncorr.)

Das Platindoppelsalz krystallisirt in gelben, derben, sechsseitigen Prismen, die kein Krystallwasser enthalten und auch gegen mässig verdünnte Säuren beständig sind, von Wasser aber sofort zersetzt werden.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,9	19,7 %.

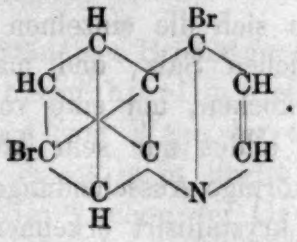
Das Nitrat entsteht aus der Lösung der Base in mässig verdünnter Salpetersäure und krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, schönen vierseitigen Tafeln, welche bei 147° (uncorr.) schmelzen. Auch ein Sulfat kann krystallisirt erhalten werden.

Das ana-γ-Dibromchinolin-Jodmethylat entsteht leicht, auch bei gewöhnlicher Temperatur, durch Vereinigung der Componenten. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser und in Alkohol bedeutend weniger löslich. Beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung krystallisiren aus langen, rothen Strahlen bestehende Büschel, die nach einiger Zeit zu einem Haufwerk von kleinen, aber schön ausgebildeten Oktaëdern, resp. Pyramidenwürfeln zerfallen. Beim Erhitzen tritt erst gegen 250° Schwärzung ein, bei 253° erfolgt Schmelzen.

Durch Umsetzung mit Chlorsilber entsteht aus dem Jodmethylat das Chlormethylat, das, wie alle die analogen Chlormethylate, in farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Für das Chlormethylat des ana-γ-Dibromchinolins ist nur das Chlorplatinat wegen seiner Krystallform erwähnenswerth: gelbe, sechsseitige Tafeln mit je 3 symmetrischen kleinern und grössern Seiten.

Auch für das ana-γ-Bromchinolin hat die Nitrirung noch nicht abgeschlossen werden können.

IX. m-γ-Dibromchinolin:



Diese Verbindung ist aus dem m-Bromchinolin in der üblichen Weise durch Erhitzen des Hydrobromatdibromids erhalten; dann nach der gewöhnlichen Methode durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, und durch fractionirtes Fällen der Auflösung in Salzsäure vom unverändert gebliebenen m-Bromchinolin und von den höherbromirten Produkten befreit. Die Base im reinen Zustand krystallisirt aus alkoholischer Lösung in farblosen, derben, schönen Rhomboëdern, welche, so lange sie noch von der Lösung eingehüllt sind, das Licht elegant brechen, an der Luft aber bald undurchsichtig werden und den Glanz verlieren. Aus Aether oder Chloroform scheiden sich je nach der Schnelligkeit des Verdunstens ausgebildete Rhomboëder oder kleine, farblose Prismen ab. Durch diese Formen unterscheidet sich das m-γ-Dibromchinolin ganz charakteristisch von allen seinen bis jetzt bekannten Isomeren. Da es also auch mit keinem der, nur benzolseitig bromirten, 6 Dibromchinoline identisch sein kann, so ist mit aller Sicherheit der Nachweis geliefert, dass das zweite Bromatom in die Pyridinseite für Wasserstoff eingetreten ist, und man kann es wohl als mehr, als wahrscheinlich ansehen, dass, wie die oben gegebene Formel ausdrückt, die γ-Stellung die besetzte sein möchte! Den absoluten Beweis dafür hoffen wir durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat liefern zu können, insofern wir dabei dieselbe Brompyridindicarbonsäure zu erhalten hoffen, welche bei der Oxydation des γ-Bromchinolins entsteht.

Mit Wasserdämpfen geht auch das m-γ-Dibromchinolin leicht über, und ebenso sublimirt es unzersetzt. Sein Schmelzpunkt ist 126°—127° (uncorr.)

	Berechnet:	Gefunden:
Br	55,7	55,5 %.

Das salzsaure Salz ist ausgezeichnet durch seine geringe Löslichkeit. Will man die Base in concentrirter Salzsäure lösen, so überziehen sich die einzelnen Kryställchen schnell mit dem schwerlöslichen Salz, und man muss schon einige Zeit schütteln und kochen, um eine vollständige Lösung zu erzielen. Das Salz bildet nur sehr kleine und undeutliche Krystalle, meistens körnige Ausscheidungen, die sich erst unter dem Mikroskop als krystallisirt erkennen lassen. Es gehört zu den unbeständigeren Salzen, insofern es auch schon durch verdünnte Säuren zersetzt wird, ja beim Liegen an der Luft zerfällt.

Das salpetersaure Salz ist etwas beständiger und bedeutend leichter löslich; es krystallisirt in farblosen Prismen, die bei 178° schmelzen.

Das Platindoppelsalz scheidet sich, je nach der Concentration der salzsauren Lösung, aus der es mit Platinchlorid gefällt wird, entweder sofort, oder erst nach einiger Zeit aus, im ersteren Fall als fleischfarbiges Krystallpulver, im letzteren Fall in Form von hellorangefarbenen, kleinen Prismen. Das Salz kann bis auf 310° erhitzt werden, ohne sich zu verändern; in höherer Temperatur schwärzt es sich und zerfällt vollständig. Es ist in heisser concentrirter Salzsäure ziemlich leicht löslich; durch Wasser wird es sofort zersetzt, auch durch verdünnte Säuren. Wendet man zur Darstellung nicht genügend concentrirte Salzsäure an, so krystallisirt beim Erkalten ein Gemisch des Platindoppelsalzes und der Base aus.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	19,9	19,72 %.

Das Jodmethylat des m-γ-Dibromchinolins bedarf zu seiner Bildung mehrstündigen Erhitzens der Ingredientien im geschlossenen Rohr auf 130°—140°. Es bildet eine hellgelbe, krystallinische Masse, die auch von kochendem Wasser nur schwer aufgenommen wird, und sich auch aus dieser Lösung beim Erkalten wieder als hellgelber, pulveriger Niederschlag ausscheidet, der unter dem Mikroskop kleine Nadeln erkennen lässt. — In Alkohol ist die Verbindung noch schwerer löslich, und auch aus dieser Lösung nicht in deutlicherem Krystall-

zustand zu erhalten. Bei 271° (uncorr.) schmilzt das Jodmethylat zu einer gelben Flüssigkeit.

	Berechnet:	Gefunden:
J	29,6	29,45 %.

Das letzte, ein γ-ständiges Bromatom enthaltende Dibromchinolin, das o-γ-Dibromchinolin wird voraussichtlich aus dem o-Bromchinolin auf dem Wege der einfachen Bromirung erhalten werden; und es ist ja in einem vorläufigen Versuch von Claus und Tornier[1]) schon der Gewinnung dieses Präparates näher getreten worden. Allein seitdem wir bei den beschriebenen Versuchen festgestellt haben, dass die Bromirungsreactionen nicht glatt verlaufen, und dass man schon beträchtlichere Mengen des Ausgangsmaterials in die Reaction einführen muss, um das gewünschte Dibromchinolin rein und sicher von den Nebenprodukten getrennt erhalten zu können, da trat wieder die Schwierigkeit der Beschaffung der nöthigen Menge Ausgangsmaterial, nämlich o-Bromchinolin, entgegen.

In Gemeinschaft mit Hrn. Schöller hat der Eine von uns ununterbrochen die Versuche fortgesetzt, eine wenigstens nicht gar zu theure und einigermassen ergiebige Methode zur Gewinnung von o-Bromchinolin aufzufinden, und es scheint uns das endlich gelungen zu sein dadurch, dass wir weder von reinem o-Bromnitrobenzol, noch von reinem o-Bromanilin auszugehen suchen, sondern dass wir das Gemenge der beiden (p- und o-)Bromaniline direct in die Bromchinoline umwandeln und dann erst p-Bromchinolin und o-Brochinolin isoliren. Dieses letztere ist allerdings nicht so ganz leicht und einfach; aber dieser Weg des Arbeitens bietet noch einen anderen nicht zu unterschätzenden Vortheil. Während nämlich reines o-Bromanilin beim Verarbeiten im Skraup'schen Process regelmässig sehr grosse Verluste des theuren Materials durch Verharzen verursacht, tritt diese Verharzung für Gemische von p- und o-Bromanilin bei sorgfältigem Arbeiten fast ganz zurück, so dass das Ausnutzen des vorhandenen o-Bromanilins ein viel vollständigeres ist. — In analoger Weise habe ich auch die Darstellung grösserer Mengen o-Chlorchinolin Hrn. Wolfsohn in Angriff nehmen lassen.

[1]) Ber. 20, 2877.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

52. Synthese einiger Glycerine mittelst unterchloriger Säure;

von

Sergius Reformatzky.

Vor dem Anfang meiner Untersuchungen im Bereiche der mehrwerthigen Alkohole[1]) wurden immer als Ausgangspunkt für die Synthese der Glycerine entweder die Bihaloidverbindungen der ungesättigten Alkohole, oder die Trihaloidsubstitute der Grenzkohlenwasserstoffe benutzt. Dabei wurden diese Haloidverbindungen entweder vorläufig in ihre Essigsäureäther nach der Wurtz'schen Methode verwandelt, oder sie wurden zur Gewinnung des Glycerins mit Wasser bei Gegenwart verschiedener Metalloxyde erhitzt. Schwerlich können diese Methoden für ganz befriedigend gelten; jedenfalls lassen sie vieles zu wünschen übrig.

Nachdem A. Eltekoff seine Aufmerksamkeit auf die Carius'sche Reaction der Aufnahme von HClO durch die ungesättigten Verbindungen gelenkt und aus den von ihm gewonnenen Chlorhydrinen eine Reihe Oxyde erhalten hatte, welche sich mit Wasser verbinden und hierbei Glycole zu bilden befähigt waren, erregte diese Reaction auch mein Interesse, und ich benutzte sie, um aus einigen ungesättigten Alkoholen mehrwerthige Alkohole zu erhalten.

Ehe ich zur Darlegung der von mir erzielten Resultate übergehe, erachte ich es für nicht überflüssig, zuerst die Bereitungsmethode der unterchlorigen Säure ausführlich zu beschreiben, da diejenigen Unbequemlichkeiten, welche gewöhnlich dabei hervorgehoben werden und sogar das Auftreten neuer Methoden hervorgerufen haben, von mir gänzlich beseitigt sein dürften.

Ich beginne mit der Beschreibung des Apparates. Im Abzug wird aus einem Kolben (von ca. 1,5 Lit. Inhalt) Chlor

---

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 318.

aus einem Gemisch von $HCl + K_2Cr_2O_7$ durch eine Wasser enthaltende dreihalsige Flasche in einen Kolben (von ca. $^1/_2$ Lit. Inhalt), welcher 1 Vol. HgO und ca. 5 Vol. Wasser enthält, geleitet; dieser Kolben wird in ein Gemisch von Wasser und Schnee gestellt und mit einem zweifach durchbohrten Kork versehen; durch die eine Oeffnung geht die Chlor zuführende Röhre fast bis auf den Boden des Kolbens, durch die andere eine Glasröhre, welche die Gase in den Abzug leitet. Erst gegen Ende der Reaction bedarf es eines zeitweiligen Umschüttelns des Kolbeninhalts. Die Reaction ist beendigt, sobald das HgO verschwunden ist. Die so erhaltene wässrige Lösung von HClO wird sodann, um die Säure von $HgCl_2$ zu trennen, der Destillation unterworfen. Bei der Destilation wird ebenfalls die Vorlage mit dem Abzuge, oder mit einer Reihe Aetzkalilösung enthaltender Flaschen verbunden.

Bei einer solchen Aufstellung des Apparates bietet die Bereitung von HClO selbst in grösseren Quantitäten nicht die geringsten Hindernisse. Da ein Theil der HClO bei der Destillation sich unter Bildung freien Chlors zersetzt, so erscheint die Entfernung des letzteren von besonderer Wichtigkeit; denn beim Hinzufügen des so erhaltenen Destillates zu einer ungesättigten Verbindung erhält man ausser dem Chlorhydrin noch eine Menge anderer Chlorprodukte. Um diese Unbequemlichkeit zu beseitigen, empfehle ich eine von mir wiederholt geprüfte Methode, das Chlor zu entfernen, dadurch dass man in das erhaltene Destillat einen starken Strom Kohlensäure leitet und denselben solange unterhält, bis kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar wird; dass bei einem solchen Verfahren die Ausbeute an Chlorhydrin bedeutend vergrössert wird, liegt auf der Hand.

Glycerin aus Allyldimethylcarbinol.

Bereitung des Chlorhydrins: $C_6H_{13}O_2Cl$. — Eine chlorfreie Lösung unterchloriger Säure wurde in kleinen Portionen in einen geräumigen Kolben, in welchen vorläufig 20 Grm. Allyldimethylcarbinol mit etwas Eiswasser gebracht waren, gegossen. Von anssen wurde der Kolben gleichfalls

mit Eiswasser abgekühlt. Beim Hinzugiessen der Lösung wurde der Kolben stark umgeschüttelt. Die HClO wurde so lange hinzugefügt, bis ihr Geruch nicht mehr verschwand. Die ganze Operation verlangte nicht mehr als eine Stunde Zeit. Um die überschüssige unterchlorige Säsre zu zerstören, wurde eine geringe Menge $Na_2S_2O_3$-Lösung hinzugesetzt, danach die Lösung durch ein nasses Filter zum Behufe der Trennung von den aufschwimmenden Oeltropfen (wahrscheinlich Chlorprodukte) filtrirt. Sodann wurde die Lösung mit Aether behandelt, nach dessen Verflüchtigung man 23 Grm. (statt der berechneten 30 Grm.) einer dicklichen Flüssigkeit erhielt. Die Bestimmung des Haloids zeigte, dass dies Produkt das Monochlorhydrin des Glycerins darstellt:

0,3850 Grm. der Substanz gaben 0,3438 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{13}O_2Cl$:
Cl	22,09	23,27 %.

Was die Constitution dieses Monochlorhydrins betrifft, so ist anzunehmen, dass hier beide möglichen isomeren Verbindungen entstanden sind; nämlich

$$(CH_3)_2 = C.OH—CH_2—CHCl—CH_2.OH$$

und

$$(CH_3)_2 = C.OH—CH_2—CH.OH—CH_2Cl.$$

Gewinnung des Glycerins $C_6H_{14}O_3$.

Zur ätherischen Lösung des erhaltenen Chlorhydrins wurde in kleinen Portionen pulveriges Kalihydrat gebracht, bei welcher Operation ein Aufkochen der Flüssigkeit beobachtet wurde. Nach vollendeter Reaction wurde die ätherische Lösung vom Chlorkalium und dem überschüssigen Kalihydrat abfiltrirt, und der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt; im Rückstande wurden 13 Grm. eines flüssigen Produktes erhalten. Beim Erhitzen desselben mit Wasser wurde dessen grösster Theil aufgelöst, die Lösung wurde, nachdem das Oel durch Filtriren getrennt war, concentrirt. Das so erhaltene Produkt enthielt noch immer Chlor. Um nun die beigemischte haloidhaltige Substanz zu entfernen, löste ich das Produkt in einer geringen Menge Alkohol auf und versetzte diese Lösung mit viel wasserfreiem Aether; hierbei setzte sich auf dem Boden

des Kolbens eine dicke Flüssigkeit ab; die darauf befindliche alkoholisch-ätherische Lösung wurde abgegossen. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation befreite ich das Produkt von der chlorhaltigen Substanz. Danach wurde das Produkt in Alkohol aufgelöst und auf dem Wasserbade concentrirt. Das völlige Trocknen des Produktes wurde durch sehr langes Aufbewahren desselben im Vacuum über H_2SO_4 erzielt. Beim Verbrennen wurden folgende Resultate erhalten:

1. 0,2145 Grm. der Substanz gaben 0,4265 Grm. CO_2 und 0,2025 Grm. H_2O.

2. 0,1630 Grm. der Substanz gaben 0,3235 Grm. CO_2 und 0,1565 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_6H_{14}O_3$:
	1.	2.	
C	54,22	54,12	53,73 %
H	10,49	10,66	10,45 „ .

Der etwas grössere Gehalt an Kohlenstoff ist wahrscheinlich durch die Beimischung geringer Quantitäten von Allyldimethylcarbinoloxyd bedingt; darauf deutet unter Anderem eine ganze Reihe von mir ausgeführter Analysen des Glycerins, die ich hier nicht anführe. Aus ihnen ersieht man, dass der Procentgehalt an Kohlenstoff allmählich mit dem Verflüchtigen der zu vermuthenden Beimischung geringer wird.

Der zweite Versuch, das Glycerin darzustellen, wurde etwas abgeändert und gab bessere Resultate. Ich verfuhr folgendermassen: nachdem ich in obiger Weise 31 Grm. Allyldimethylcarbinol mit einer wässrigen HClO-Lösung vereinigt hatte, fügte ich, ohne das Chlorhydrin zu extrahiren, 25 Grm. Kalihydrat zu der Lösung hinzu und destillirte dieses Gemisch vorsichtig auf dem Sandbade. Als im Destillirkolben nur etwa $^1/_3$ der ursprünglichen Flüssigkeit enthalten war, wurde aufgehört zu destilliren. Der Rückstand wurde aus dem Destillirkolben in eine Porzellanschale gegossen und durch Verdampfen zuerst über freiem Feuer, zuletzt auf dem Wasserbade concentrirt. Sodann wurde das überschüssige Kali durch vorsichtiges Hinzugiessen schwacher Schwefelsäure neutralisirt, der Ueberschuss dieser durch trocknes kohlensaures Natron gesättigt; anstatt der Schwefelsäure wurde zuweilen Kohlensäuregas angewandt. Die nach der Neutralisation erhaltene Lösung wurde auf dem Wasserbade möglichst bis zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit 95procentigem Alkohol

behandelt, um das Glycerin auszuziehen. Durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether wurden die meisten Salze gefällt, und die klare, von den Salzen abfiltrirte Lösung gab, nach Verflüchtigung des Aethers und Alkohols, 35 Grm. Glycerin (statt der berechneten 42,8 Grm.) mit sehr geringem Gehalt an Salzen, das heisst, die Ausbeute beträgt ca. 80% der theoretischen Menge.

Beim dritten Versuche wurde folgende Vereinfachung gemacht: die, Chlorhydrin und Aetzkali enthaltende Lösung wurde ohne vorläufiges Destilliren direct eingedampft, zuerst über freiem Feuer, später auf dem Wasserbade; die nachherige Bearbeitung war wie zuvor. Die Ausbeute war bedeutend geringer, nämlich aus 40 Grm. Allyldimethylcarbinol wurden nur 30 Grm. Glycerin erhalten. Dieser Verlust wird durch das Verflüchtigen des Glycerins beim schnellen Verdampfen seiner Lösung über freiem Feuer bedingt.

Jedenfalls übertrifft selbst bei diesem letzten Versuche die Ausbeute an Glycerin bei Weitem die Ausbeute des nämlichen Glycerins bei der Orloff'schen Methode[1]) (aus 40 Grm. erhielt er nur 12 Grm.). Also erscheint die von mir empfohlene Methode sehr vortheilhaft und als eine verhältnissmässig sehr rasche.

Das Glycerin wurde der Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen, wobei es bei ca. 198° unter dem Drucke von 60—65 Mm. siedete. (Nach Orloff ist der Siedepunkt 164,5° — 165,5° bei 17 — 18 Mm. und 190° — 192° bei 48—50 Mm.).

Das destillirte Glycerin stellt eine farblose, dickliche Flüssigkeit dar, welche in Wasser und Alkohol löslich ist, sich in Aether dagegen sehr schwer auflöst; umgekehrt, in einem Gemisch von Alkohol und Aether, löst es sich ziemlich leicht. Der Geschmack ist süsslich.

Um mich zu überzeugen, ob das Glycerin beim Destilliren nicht eine Veränderung erleide, machte ich eine Analyse des überdestillirten Produktes.

0,1450 Grm. der Substanz gaben 0,2840 Grm. CO_2 u. 0,1370 Grm. H_2O.

---

[1]) Ann. Chem. **233**, 359.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{14}O_3$:
C	53,41	53,73 %
H	10,49	10,45 „ .

Somit wird beim Destilliren völlig reines Glycerin erhalten. Zum Beweise der alkoholischen und zumal dreiwerthigen Natur des gewonnenen Glycerins, untersuchte ich seinen Essigsäureäther.

Essigsäureäther des Glycerins. 3 Grm. reines Glycerin wurden mit 9 Grm. Essigsäureanhydrid in einer Röhre 10 Stunden lang auf 100° erhitzt; das Produkt wurde auf dem Wasserbade so lange verdampft, bis kein Geruch nach Essigsäureanhydrid mehr wahrnehmbar war. Das Auswaschen des Aethers mit Wasser vermied ich, um denselben nicht zu zersetzen. Nach langem Aufbewahren des Aethers im Vacuum über H_2SO_4 und CaO wurde derselbe verseift, um die Anzahl der Acetylgruppen zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde zu einer abgewogenen, in einem Kolben befindlichen Menge Aether eine alkoholische Aetzkalilösung von bestimmtem Gehalte hinzugegossen, und dieses Gemisch auf dem Wasserbade zwei[1]) Stunden lang erhitzt; hierauf wurde das überschüssige Kalihydrat mit einer titrirten H_2SO_4-Lösung neutralisirt. Als Indicator diente Phenolphtaleïn.

Zu ihrer Verseifung verlangten 0,3975 Grm. Aether 5 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,0452756 Grm.), die 0,226378 Grm. KOH enthalten; diese Quantität KOH entspricht 0,17382 Grm. „CH_3CO."

	Gefunden:	Ber. f. $C_6H_{11}(CH_3COO)_3$:
CH_3CO	43,72	49,61 %.

Aus diesen Daten ersieht man, dass unter den obigen Bedingungen kein Triacetin entsteht; doch ist der Gehalt an Acetyl auch grösser, als dem Diacetin (39,45 %) entspricht; folglich muss bei der Bereitung des Aethers die Dauer des Erhitzens vergrössert, oder die Temperatur erhöht werden. Da ich befürchtete, dass im letzten Falle der Aether sich zersetzen möchte, zog ich vor, länger zu erhitzen.

Zweiter Versuch. Der von der ersten Bereitung übrig-

[1]) Ein Zeitraum, der für vollständige Verseifung völlig genügend ist, wovon ich mich bei besonderen Versuchen, die ich später besprechen werde, überzeugt habe.

gebliebene Aether wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid noch 35 Stunden lang bei 100° erhitzt. Die Reinigung des Aethers wurde auf die oben beschriebene Weise ausgeführt.

0,2985 Grm. des Aethers verlangten zu ihrer Verseifung 4,34 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04566), die 0,1983228 Grm. KOH enthalten; diese Menge entspricht 0,1521619 Grm. „CH_3CO."

	Gefunden:	Ber. f. $C_6H_{11}(CH_3COO)_3$:
CH_3CO	50,97	49,61 %.

Diese Resultate weisen ohne Zweifel auf die Bildung von Triacetin hin, welches aber noch nicht völlig von Essigsäure oder deren Anhydrid frei ist. Nach zwei Monate langem Aufbewahren des Aethers im Vacuum über H_2SO_4 und CaO wurde eine neue Verseifung vorgenommen, und dabei folgende Resultate erhalten.

0,4965 Grm. des Aethers verlangten zur Verseifung 7,14 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04566 Grm.), die 0,326023 Grm. KOH enthalten; diese Quantität KOH entspricht 0,2503392 Grm. „CH_3CO."

	Gefunden:	Ber. f. $C_6H_{11}(CH_3COO)_3$:
CH_3CO	50,42	49,61 %.

Ein solches Resultat überzeugt uns vollständig, dass wir es mit dem Dreifach-Essigsäureäther des Glycerins zu thun haben. Er stellt eine ziemlich bewegliche Flüssigkeit dar, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser dagegen unlöslich ist.

Oxydation des Glycerins mit Salpetersäure. — 10 Grm. des Glycerins $C_6H_{14}O_3$ wurden in 20 Grm. Wasser aufgelöst, und zu der Lösung 12 Grm. HNO_3 vom spec. Gew. 1,42 hinzugeben (statt der für die Bildung einer dreiatomig-einbasischen Säure mit 6 At. Kohlenstoff berechneten 9 Grm.). Das in einen Kolben gebrachte Gemisch wurde bei gewöhnlicher Temperatur in einem Gefäss mit Wasser stehen gelassen. Zunächst wurden keine sichtbaren Veränderungen beobachtet; in Folge dessen wurde der Kolben nach drei Tagen vorsichtig auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang erwärmt; hierbei wurde die Bildung bedeutender Mengen von einem harzigen Produkte unter Entwicklung von Gasbläschen beobachtet. Danach wurde die Flüssigkeit, mit einem gleichen Volumen Wasser versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erscheinen von Gasbläschen wurde die Flüssigkeit nochmals mit

Wasser versetzt und so weiter drei Mal. Darauf wurde das Gemisch mit CaO längere Zeit bis zum Sieden erhitzt, und der Kalküberschuss mit Kohlensäuregas gefällt; das Filtrat wurde verdampft und zum Entfernen des $Ca(NO_3)_2$ mit Alkohol behandelt. Es gelang jedoch auf diese Weise nicht, die Lösung vom Salpeter zu befreien; darum wurde das Calciumsalz mit Schwefelsäure zersetzt, und das Produkt mit Aether extrahirt, wobei eine kleine Menge eines bräunlichen Oeles erhalten wurde; hieraus wurde wiederum das Calciumsalz bereitet. Kalk und nicht $CaCO_3$ wurde zur Sättigung genommen, weil die Bildung von Lacton bei der Oxydation möglich war. Das Salz wurde beim Aufbewahren im Exsiccator über Schwefelsäure zuerst gummiartig und zerbröckelte später nach allen Richtungen. Die Calciumbestimmung in demselben gab folgende Resultate:

1. 0,4255 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2660 Grm. $CaSO_4$.
2. 0,4475 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2635 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:		Ber. f. das neutrale Salz	
			$(C_6H_{11}O_4)_2Ca$:	$(C_5H_9O_3)_2Ca$:
Ca	17,17	17,32	11,97	14,59 %.

Somit weisen die erhaltenen Resultate eher auf die Bildung von Oxyvaleriansäure hin, als auf die Bildung einer Säure mit 6 Atomen Kohlenstoff.

Beim zweiten Oxydationsversuche wurden 9 Grm. des Glycerins und 10 Grm. HNO_3 genommen; Wasser wurde dieses Mal nicht zugesetzt. Sofort nach dem Mischen des Glycerins mit HNO_3 schied sich eine krystallinische Substanz ab, und zu gleicher Zeit wurde ein ätherischer Geruch wahrnehmbar (vielleicht nach Salpetersäureäther?). Da im Verlaufe von einer Woche keine sichtbare Veränderung zu beobachten war, so wurden in den Kolben 10 Grm. Wasser hinzugegossen; dabei ging die krystallinische Substanz in die Lösung über.

Beim Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade wurde bald die Entwicklung von Gasbläschen bemerkt; um die Reaction zu mässigen, wurde der Kolben sofort in kaltes Wasser gestellt; wenn sich keine Bläschen mehr zeigten, wurde der Kolben von neuem erwärmt und so weiter einige Mal. Nach Zusatz von Wasser wurde das Oxydationsprodukt

mit Aether ausgezogen; die nach dem Behandeln mit Aether zurückgebliebene wässrige Flüssigkeit wurde aufs neue im Wasserbade erwärmt und, sobald sich beim Concentriren der Lösung Gasbläschen entwickelten, wurde das Erwärmen unterbrochen, und die Flüssigkeit wieder mit Aether behandelt. Diese Operation wurde ebenfalls einige Male wiederholt. Bei jeglichem Extrahiren wurden kleine Quantitäten einer dicklichen sauren Flüssigkeit von gelber Farbe erhalten, welche auch nach langem Stehen im Exsiccator über H_2SO_4 nicht krystallisirte. Das Calciumsalz der Säure wurde durch Sättigen derselben mit kohlensaurem Calcium bereitet. Es erwies sich aber, dass dem Salze $Ca(NO_3)_2$ beigemengt war. Um diese letztere Beimischung zu entfernen, wurde auf folgende Weise verfahren: nachdem ich von Neuem die Säure aus ihrem Calciumsalze ausgeschieden hatte, neutralisirte ich etwa die Hälfte mit Aetzkali in der Voraussetzung, dass die ganze HNO_3 in KNO_3 übergehen werde; die übrige nicht neutralisirte Säure zog ich mit Aether aus. Nach Verflüchtigung des letzteren bereitete ich das Calciumsalz durch Sättigen der Säure mit $CaCO_3$. Die Auflösung dieses Salzes gab mit $AgNO_3$ nicht den geringsten Niederschlag; folglich entsteht bei der Oxydation des Glycerins mit Salpetersäure keine Oxyvaleriansäure (das Silbersalz derselben ist in Wasser sehr schwer löslich).

Das bei 100° bis zu einem constanten Gewichte getrocknete Calciumsalz wurde analysirt:

0,4810 Grm. des trocknen Calciumsalzes gaben 0,1940 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:	Ber. f. $(C_6H_{11}O_4)_2Ca$:
Ca	11,86	11,97 %.

Somit stimmen die erhaltenen Zahlen vollkommen mit den für eine dreiatomig-einbasische Säure mit 6 Atomen Kohlenstoff berechneten überein.

Oxydation des Glycerins mit Kaliumpermanganat. Ausser der Oxydation des Glycerins vermittelst Salpetersäure, wurde dasselbe noch mit Kaliumpermanganat oxydirt. Die Quantität des letzteren war gleichfalls auf die Bildung einer dreiatomig-einbasischen Säure berechnet, auf 5 Grm. Glycerin wurden 8 Grm. $KMnO_4$ und 1500 Grm. Wasser genommen.

Die Chamäleonlösung wurde in kleinen Mengen unter Abkühlen zur Lösung des Glycerins hinzugegossen. Das Entfärben der Flüssigkeit ging ziemlich langsam vor sich, und am andern Tag bedurfte es eines Erwärmens des Gemisches auf dem Wasserbade zur Vollendung der Reaction. Die von den Manganoxyden abfiltrirte Lösung wurde concentrirt, und Silbernitrat hinzugegossen, wobei sich ein Niederschlag des Silbersalzes bildete, welches mit H_2SO_4 zersetzt wurde; Aether extrahirte eine geringe Quantität einer dicklichen Säure, die mit $CaCO_3$ gesättigt wurde. Das anfangs gummiartige Salz zerfiel beim Aufbewahren im Exsiccator in ein feinkrystallinisches Produkt. Die Analyse dieses Salzes lieferte nachstehende Resultate:

0,2245 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1140 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:	Ber. f. $(C_5H_3O_3)_2Ca$:
Ca	14,93	14,59 %.

Folglich bildet sich bei der Oxydation des Glycerins mit $KMnO_4$ eine Oxyvaleriansäure, wovon uns sowohl die eben angeführte Analyse des Calciumsalzes, als auch die physikalischen Eigenschaften derselben überzeugen; auch sind die physikalischen Eigenschaften des Silbersalzes die nämlichen, wie sie von M. und A. Saytzeff's[1]) für das oxyvaleriansaure Silber beschrieben worden sind. Aus der vom Silbersalze abfiltrirten Flüssigkeit wurde gleichfalls die Säure frei erhalten, und das Calciumsalz derselben bereitet. Dieses war den physikalischen Eigenschaften nach völlig dem oben beschriebenen gleich. Die Analyse gab folgendes:

0,2575 Grm. des trocknen Salzes gaben 0,1365 Grm. $CaSO_4$.

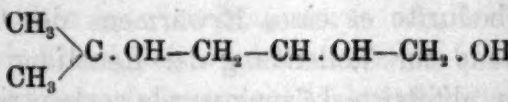
	Gefunden:	Ber. f. $(C_5H_9O_3)_2Ca$:
Ca	15,59	14,59 %.

Das Resultat der Analyse kommt auch hier dem für oxyvaleriansaures Calcium berechneten nahe; der grössere Gehalt an Calcium wird wahrscheinlich durch eine geringe Beimischung ameisensauren Salzes bedingt.

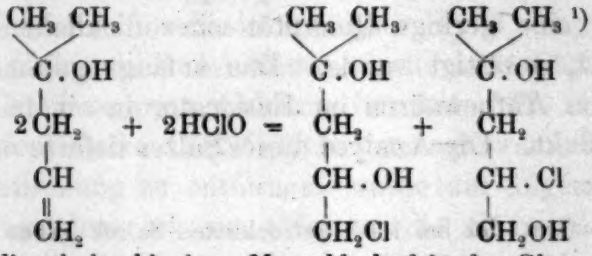
Also weisen sowohl die Gewinnungsmethode, als auch die Resultate meiner Untersuchungen nothwendig darauf hin, dass

[1]) Ann. Chem. 185, 163 und 165.

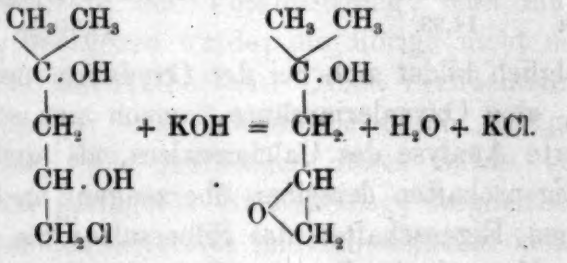
bei der Einwirkung von Kalihydrat auf eine wässrige Chlorhydrinlösung sich ein Glycerin von der nachstehenden Constitution bildet:



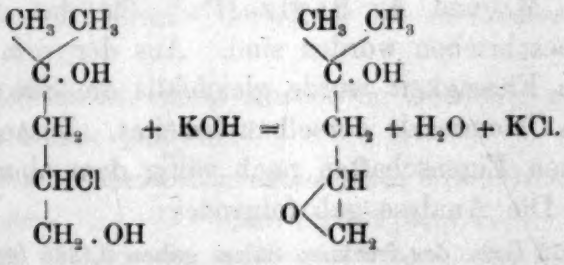
Die bei der Gewinnung des Glycerins vollzogenen Reactionen können durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



1. Allyldimethylcarbinol — Monochlorhydrin des Glycerins.

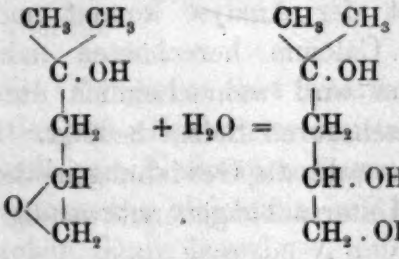


2. a)



b)

Das heisst, das eine wie das andere Chlorhydrin giebt mit Kalihydrat das nämliche Allydimethylcarbinoloxyd.



3.

[1]) Ich nehme an, dass hierbei beide möglichen Isomere entstehen.

Durch diese drei Gleichungen kann die Reaction der Bildung des Glycerins im Falle der Zersetzung des Monochlorhydrins in ätherischer Lösung mit trocknem Kalihydrat ausgedrückt werden; die Einwirkung des Kalis auf die wässrige Chlorhydrinlösung kann wahrscheinlich durch nachstehende Gleichungen ausgedrückt werden:

a)
$$\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + KOH = KCl + \begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$$

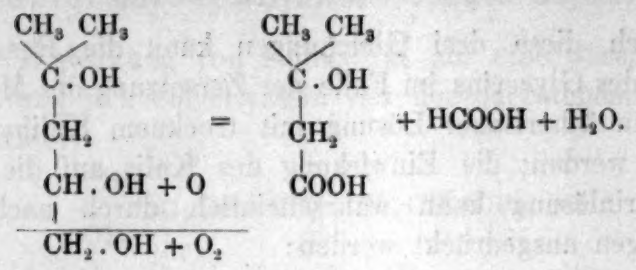
b)
$$\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.Cl \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + KOH = KCl + \begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$$

D. h. das Glycerin bildet sich direct ohne vorläufige Bildung des Oxyds.

Obgleich die bei der Oxydation mit Salpetersäure und Kaliumpermanganat erhaltenen Produkte verschieden waren, so ist doch ihre Entstehung ganz begreiflich. Von der Salpetersäure wird nur die primäre Gruppe $CH_2.OH$ zu Carboxyl oxydirt, und somit resultirt eine dreiatomig-einbasische Säure mit 6 At. Kohlenstoff in ihrer Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ \diagup \\ CH_3 \end{array} C.OH - CH_2 - CH.OH - COOH.$$

Das Kaliumpermanganat hat dagegen eine tiefere Einwirkung auf das Glycerin ausgeübt, hier wurde sowohl die primäre Gruppe $CH_2.OH$, wie die secundäre $CH.OH$ oxydirt; hierbei hat sich die erstere wesentlich zu Ameisensäure oxydirt, während die zweite bei der Oxydation in Carboxyl übergegangen ist. So bildete sich die β-Oxyisovaleriansäure:



Glycerin aus Allyldiäthylcarbinol.

Um aus Allyldiäthylcarbinol ein Glycerin zu erhalten, wandte ich die nämliche Methode wie bei der Gewinnung des obigen Glycerins an. Es wurde nämlich zu 22 Grm. Allyldiäthylcarbinol HClO gegossen. Eine kleine Quantität Chlorhydrin wurde mit Aether ausgezogen, um darin den Chlorgehalt zu bestimmen.

Dabei gaben 0,4170 Grm. der Substanz 0,3605 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. f. $C_8H_{13}ClO_2$:
Cl	21,38	19,66 %

Der grössere Gehalt an Chlor wird wahrscheinlich durch eine geringe Beimischung von höheren Chlorprodukten bedingt. Dieses extrahirte Chlorhydrin, sowie das in der Lösung enthaltene, wurden mit überschüssigem Kali vermischt. Die alkalische Lösung wurde danach zuerst über freiem Feuer eingedampft; hierauf wurde das Abdampfen, nachdem die Lösung mit H_2SO_4 und der Ueberschuss der letzteren mit Na_2CO_3 neutralisirt worden waren, auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Dann wurde das Glycerin mit Alkohol ausgezogen, die Mineralsalze durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether gefällt und, nach Verdampfen des Alkohols und Aethers aus der filtrirten Lösung, nur 10 Grm. (statt der berechneten 27 Grm.) eines Produktes erhalten, welches fast völlig frei von Chlor war. Der Verlust war wahrscheinlich durch das Eindampfen der Chlorhydrinlösung mit dem Aetzkali über freiem Feuer verursacht. Die Gewinnung des Glycerins unter anderen Umständen ist nicht versucht worden. Nach langem Aufbewahren des Glycerins im Exsiccator über H_2SO_4 wurde es analysirt.

0,1795 Grm. der Substanz gaben 0,3430 Grm. CO_2 u. 0,1600 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_8H_{15}(OH)_3$:
C	52,11	59,25 %
H	9,90	11,11 „.

Das grosse Deficit an C und H war, wie sich zeigte, durch die dem Glycerin beigemengten Salze verursacht. In Folge dessen versuchte ich, das Glycerin in trocknem Aether aufzulösen; zu meiner Verwunderung erwies sich das Produkt ziemlich leicht in Aether löslich; dabei blieb eine geringe Quantität Salz unaufgelöst. Die Lösung wurde abfiltrirt, und nach Verdampfen des Aethers wieder das Glycerin erhalten, welches, nachdem es im Exsiccator getrocknet worden war, analysirt wurde.

1. 0,1785 Grm. der Subst. gaben 0,3625 Grm. CO_2 u. 0,1675 Grm. H_2O.
2. 0,1655 Grm. der Subst. gaben 0,3380 Grm. CO_2 u. 0,1570 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_8H_{15}(OH)_3$:
C	55,38	55,69	59,25 %
H	10,42	10,54	11,11 „.

Somit weisen auch diesmal die erhaltenen Resultate auf eine Beimischung hin und zwar, aller Wahrscheinlichkeit nach, schon keine mechanischen.

Die wahrscheinlichste Annahme ist die, dass bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Glycerin theilweise Kaliumalkoholat entsteht, welches in Aether löslich ist. Das Verbrennen einer Probe zeigte in der That die Gegenwart eines leicht schmelzbaren mineralischen Rückstandes. Jetzt nahm ich behufs völliger Reinigung des Glycerins das Destilliren desselben im Vacuum vor. Der Siedepunkt des Glycerins war bei 204°—207° unter 55—60 Mm. Druck.

Das übergegangene Produkt wurde mit Wasser behandelt, um die Gegenwart von Glycid zu vermeiden, welches sich beim Destilliren des Glycerins bilden konnte, und dann die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Nach langem Trocknen des Glycerins im Vacuum über H_2SO_4 wurde es analysirt.

0,1540 Grm. der Substanz gaben 0,3210 Grm. CO_2 u. 0,1500 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_8H_{15}(OH)_3$:
C	56,84	59,25 %
H	10,82	11,11 „.

Wiederum sehen wir einen Mangel an C und H, obgleich diese Zahlen den berechneten schon näher stehen. Nach

einem nochmaligen Destilliren gab die Analyse des Glycerins nunmehr schon ziemlich zufriedenstellende Resultate.

0,1690 Grm. der Substanz gaben 0,3635 Grm. CO_2 u. 0,1705 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_3H_{15}(OH)_3$:
C	58,66	59,25 %
H	11,20	11,11 „.

Das reine Glycerin stellt eine völlig farblose, dickliche Flüssigkeit von sehr bitterem Geschmack dar, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist.

Essigsäureäther des Glycerins. — Zur Herstellung des Essigsäureäthers wurden 4 Grm. des Glycerins und 10 Grm. Essigsäureanhydrid genommen, und dieses Gemisch in einer zugeschmolzenen Röhre auf 130° 8 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erhitzen wurde der Ueberschuss von Essigsäure und deren Anhydrid durch Verdampfen auf dem Wasserbade entfernt; zur völligen Reinigung wurde der Aether mit Wasser behandelt, und zu diesem Gemisch gewöhnlicher Aether und ein wenig Na_2CO_3-Lösung hinzugegossen. Nach sorgfältigem Umschütteln wurde der Aether getrennt, und nach Abdampfen desselben 4 Grm. eines flüssigen, in Wasser unlöslichen, in Aether und Alkohol dagegen leicht löslichen Produktes erhalten. Dasselbe wurde im Vacuum über H_2SO_4 und CaO getrocknet und verseift.

0,5555 Grm. Aether verlangten zum Verseifen 6,53 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04476 Grm.), die 0,292538 Grm. KOH enthalten; diese Quantität KOH entspricht 0,224627 Grm. „CH_3CO".

	Gefunden:	Ber. f. $C_3H_{15}O_3(CH_3CO)_3$:
CH_3CO	40,43	44,79 %.

Das Deficit wurde vielleicht durch den Verlust der Essigsäure beim Auswaschen des Aethers mit Na_2CO_3 veranlasst, da die Essigäther der Alkohole mit der tertiären Gruppe C.OH, wie dies hier der Fall ist, sehr leicht zersetzbar sind; möglicher Weise hat auch das Erhitzen des Aethers bis 130° schon an sich den Verlust eines Theiles CH_3COOH bedingt. Aus diesem Grunde wurde der zurückgebliebene Aether wieder in eine Röhre mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eingeschlossen und auf 100° erhitzt. Hierauf wurde das Entfernen des Ueberschusses von CH_3COOH und $(CH_3COO)_2O$ ohne Auswaschen des Aethers mit Alkali, bloss durch Abdampfen des

Aethers auf dem Wasserbade und langes Aufbewahren desselben im Vacuum über H_2SO_4 und CaO ausgeführt. Beim Verseifen des in dieser Weise erhaltenen Aethers wurden nachstehende Resultate erhalten.

1. 0,4820 Grm. Aether verlangten zur Verseifung 5,8 Ccm. Aetzkali (dessen Titer = 0,04417 Grm.), die 0,25623 Grm. KOH enthalten, was 0,19674 Grm. „CH_3CO" entspricht.

2. 0,4010 Grm. Aether verlangten zur Verseifung 4,8 Ccm. Aetzkali (das Titer war wie zuvor), die 0,21266 Grm. KOH enthalten, was 0,16329 Grm. „CH_3CO" entspricht.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_3H_{15}O_3(CH_3CO)_3$:
CH_3CO	40,82	40,72	44,79 %

Somit sehen wir, dass die Resultate fast die nämlichen waren, wie im vorhergehenden Versuche; also liegt der Mangel an „CH_3CO" nicht in dem Auswaschen des Aethers mit Alkali. Um die andere Frage zu lösen: ob nicht bei der hohen Temperatur der Aether einen Theil der Essigsäure verliert, erhitzte ich den erhaltenen Aether (mit Zusatz von Glycerin) mit Essigsäureanhydrid 7 Stunden lang auf 150°, d. h. bei einer noch höheren Temperatur, als im ersten Versuche, unter der Voraussetzung, dass, falls die hohe Temperatur den Aether theilweise zersetzt, ein Aether mit einem noch geringeren Acetylgehalte resultiren musste; im anderen Falle dagegen sollte der Gehalt an Acetyl steigen. Das Produkt bräunte sich dabei ziemlich stark. Das Reinigen des Aethers wurde ohne Auswaschen desselben mit Alkali ausgeführt.

Verseifen des Aethers. 0,3230 Grm. Aether verlangten zur Verseifung 3,94 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04566 Grm.), die 0,1799 Grm. KOH enthalten; diese Quantität entspricht 0,138137 Grm. „CH_3CO".

	Gefunden:	Ber. f. $C_3H_{15}O_3(CH_3CO)_3$:
CH_3CO	42,76	44,79 %

Aus diesem Resultat geht hervor, dass erhöhtes Erhitzen die Umwandlung des Glycerins in das Triacetin begünstigt; da das Produkt selbst sich stark bräunte, verlängerte ich im folgenden Versuche die Dauer des Erhitzens; das Glycerin wurde mit Essigsäureanhydrid 53 Stunden lang auf 100° erwärmt. — Die Reinigung des Aethers wurde wie im vorherigen Falle ausgeführt.

0,1810 Grm. des Aethers verlangten zur Verseifung 2,3 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04566 Grm.), die 0,105018 Grm. KOH enthalten; diese Quantität KOH entspricht 0,080639 Grm. „CH_3CO".

	Gefunden:	Ber. f. $C_8H_{15}O_3(CH_3CO)_3$:
CH_3CO	44,55	44,79 %.

Dieses Resultat zeigt deutlich, dass das Glycerin aus Allyldiäthylcarbinol einen Dreifachessigsäureäther zu bilden vermag.

Auf solche Weise, wenn wir einerseits die Entstehung des Glycerins aus einem Alkohol von bestimmter Constitutionsformel, andererseits seine Befähigung, Triacetin zu geben, berücksichtigen, kommen wir zu dem Schlusse, dass das untersuchte Produkt ein primär-secundär-tertiäres Glycerin von nachstehender Constitution ist:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C.OH—CH_2—CH.OH—CH_2.OH.$$

Glycerin aus Allylmethylpropylcarbinol.

Um Wiederholungen zu vermeiden, werde ich die Gewinnungsmethode dieses Glycerins nicht beschreiben; sie ist die nämliche wie im vorhergehenden Falle; ich gebe hier nur die Resultate der Analyse des erhalten Chlorhydrins.

0,2365 Grm. Chlorhydrin gaben 0,2066 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. f. $C_3H_{15}(OH)_2Cl$:
Cl	21,61	19,66 %.

Die gefundene Quantität Chlor übertrifft fast um 2 % die berechnete, wahrscheinlich wegen Beimischung von höheren Chlorprodukten des Allylmethylpropylcarbinols.

Das Chlorhydrin ist eine ziemlich dickliche Flüssigkeit, welche beim Aufbewahren im Exsiccator bald dunkel wird.

Ausserdem erwähne ich noch, dass nach dem Zersetzen der wässrigen Chlorhydrinlösung mit Kalihydrat dieselbe theilweise auf dem Sandbade abdestillirt wurde, nach welcher Operation im Destillate sowohl auf der Oberfläche des Wassers, als auch auf dem Boden sich ein Oel befand. Das chlorhaltige Oel ist nicht untersucht worden. Aus 25 Grm. Allylmethylpropylcarbinol wurden 17 Grm. fast von Salzen freies Glycerin erhalten; dies letztere war braun gefärbt. Um das

Glycerin zu entfärben, habe ich die wässrige Lösung desselben mit Kohle entfärbt. Zur Analyse wurde ein Theil des Glycerins auf folgende Weise gereinigt: dasselbe wurde in einer kleinen Menge Alkohol aufgelöst; nachdem zu dieser Lösung trockner Aether hinzugesetzt war, setzte sich ein Theil des Glycerins zu Boden nieder; auch der alkoholisch-ätherischen Lösung wurde durch Verdampfen der Lösungsmittel völlig reines Glycerin erhalten, welches nach langem Trocknen im Vacuum über H_2SO_4 analysirt wurde.

1. 0,1830 Grm. der Subst. gaben 0,3920 Grm. CO_2 u. 0,1835 Grm. H_2O.
2. 0,1355 Grm. der Subst. gaben 0,2920 Grm. CO_2 u. 0,1385 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_3H_5(OH)_3$:
	1.	2.	
C	58,42	58,77	59,25 %
H	11,14	11,35	11,11 „ .

Somit beweisen die Resultate der Analyse die Reinheit des Produktes.

Das erhaltene Glycerin ist eine dickliche, farblose Flüssigkeit, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether dagegen schwer löslich; in einer Mischung von Alkohol und Aether löst es sich ziemlich leicht. Beim Destilliren des Glycerins im Vacuum siedet es bei 210° untdr 60 Mm. Druck, d. h. bei einer etwas höheren Temperatur, als das ihm isomere Glycerin aus Allyldiäthylcarbinol. Dasselbe wurde auch beobachtet bei den ungesättigten Alkoholen, welche als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Glycerins dienten: so siedet das Allyldiäthylcarbinol bei 156°[1]), während der Siedepunkt des Allylmethylpropylcarbinols bei 159°—160°[2]) liegt.

Essigsäureäther des Glycerins. Zur Darstellung des Essigsäureäthers wurden 4 Grm. des Glycerins und 10 Grm. Essigsäureanhydrid (statt der berechneten 7,5 Grm.) in einer Röhre auf 130° 8 Stunden lang erhitzt. Das Reinigen des Aethers wurde ohne Auswaschen des Aethers mit Alkali, durch directes Abdampfen auf dem Wasserbade bewerkstelligt. Der gereinigte und getrocknete Aether wurde behufs Bestimmung der Acetyle mit $Ba(OH)_2$ verseift.

---

[1]) A. Schirokoff u. A. Saytzeff, Ann. Chem. **196**, 114.
[2]) A. Semljanitzin, dies. Journ. [2] **23**, 263.

Zur Verseifung von 0,6090 Grm. wurden 3 Grm. $Ba(OH)_2$ (statt der berechneten 2,4 Grm.) genommen, und zum Gemische 30 Grm. Wasser hinzugefügt. Die erhaltene Lösung wurde mit einem Rückflusskühler 12 Stunden lang zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit ich das Reactionsprodukt mit Wasser versetzte und den Ueberschuss von $Ba(OH)_2$ mit Kohlensäure fällte; das $BaCO_3$ wurde abfiltrirt und zum Filtrate H_2SO_4 zur Fällung des $BaSO_4$ hinzugesetzt. Vom $BaSO_4$ wurden 1,7185 Grm. erhalten, was 0,6343 Grm. „CH_3CO" entspricht.

	Gefunden:	Ber. f. $C_3H_{15}O_4(CH_3CO)_3$:
CH_3CO	39,42	44,79 %.

Zur Controle dieser Verseifungsmethode unternahm ich einen zweiten Versuch, wobei ich anstatt $Ba(OH)_2$ alkoholisches Kali anwandte.

0,5060 Grm. Aether verlangten 5,8 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04476 Grm.), die 0,259608 Grm. KOH enthalten, was 0,199341 Grm. „CH_3CO" entspricht.

	Gefunden:	Ber. f. $C_3H_{15}O_3(CH_3CO)_3$:
CH_3CO	39,39	44,79 %.

Somit stimmen die Resultate der beiden Verseifungsmethoden vollkommen überein. Nachdem ich mich von der Brauchbarkeit der zweiten Methode überzeugt hatte, bewies ich auch, dass ein zweistündiges Sieden des Aethers mit KOH zu seiner Verseifung ganz hinreichend ist; zu diesem Zwecke kochte ich bei einem neuen Verseifungsversuche des nämlichen Aethers denselben 8 Stunden lang mit KOH und habe dabei folgende Resultate erhalten.

0,4495 Grm. Aether verlangten zu ihrer Verseifung 5,15 Ccm. alkoholischer Aetzkalilösung (deren Titer = 0,04476 Grm.), die 0,230514 Grm. KOH enthalten, was 0,17701 Grm. „CH_3CO" entspricht.

	Gefunden:	Ber. f. $C_3H_{15}O_3(CH_3CO)_3$:
CH_3CO	39,37	44,79 %.

Vergleicht man diese erhaltenen Resultate mit den vorhergehenden, so sieht man, dass ein anhaltenderes Erhitzen des Aethers mit Kalihydrat die Resultate des Verseifens gar nicht beeinflusst, somit kann ich diese Methode als eine schnelle und einfache empfehlen; dagegen hat die früher von mir angewandte Methode mit $Ba(OH)_2$ mir oftmals unrichtige Resultate gegeben.

Ich komme auf den von mir untersuchten Aether zurück. Alle diese Analysen deuten darauf hin, dass bei den oben beschriebenen Umständen kein Triacetin erhalten wurde. Beim Wiederholen der Darstellung des Aethers erhitzte ich das

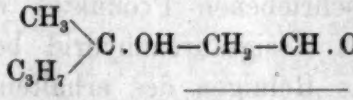
Glycerin mit Essigsäureanhydrid 53 Stunden lang auf 100°, und erhielt in diesem Falle den Dreifachessigsäureäther des Glycerins.

0,3085 Grm. Aether verlangten zur Verseifung 3,93 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04603), die 0,1809090 Grm. KOH enthalten; diese Quantität KOH entspricht 0,138912 Grm. „CH_3CO."

	Gefunden:	Ber. $C_3H_{15}O_3(CH_3CO)_3$:
CH_3CO	45,02	44,79 %.

Der Aether ist eine ziemlich bewegliche Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist.

Somit ist der in Rede stehende Alkohol dreiwerthig; berücksichtigt man ausserdem seine Entstehung aus Allylmethylpropylcarbinol, einem Alkohol von bestimmter Constitution, so muss man dem Glycerin folgende Formel zuschreiben:



Ausser den oben besprochenen dreiwerthigen Glycerinen habe ich noch versucht ein Decyl-Glycerin aus Allyldipropylcarbinol zu erhalten, jedoch ohne endgültiges Resultat. Bei Hinzuaddiren von HClO zu Allyldipropylcarbinol entstand ein Monochlorhydrin.

0,2640 Grm. der Substanz gaben 0,2066 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{10}H_{21}O_2Cl$:
Cl	19,35	17,02 %.

Der Ueberschuss an Chlor kann durch Beimischung von höheren Chlorprodukten zu dem Allyldipropylcarbinol erklärt werden. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung des Chlorhydrins mit KOH gelang es nicht, alles Chlor zu entziehen, das Produkt enthielt noch 10,81 % Cl. Nur ein 12 stündiges Erhitzen desselben mit alkoholischem Kali bei 180°—185° gab die Möglichkeit, ein chlorfreies Produkt zu erhalten. Nach Entfernen des Alkohols wurde das Oel der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei der grössere Theil davon im Destillirkolben zurückblieb. Dieses Oel wurde von der Flüssigkeit getrennt und in den Exsiccator über H_2SO_4 gestellt. Nach dem Trocknen war es eine ziemlich bewegliche Flüssigkeit von bräunlicher Farbe, in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether löslich.

1. 0,1740 Grm. der Subst. gaben 0,4225 Grm. CO_2 u. 0,1825 Grm. H_2O.
2. 0,1375 Grm. der Subst. gaben 0,3380 Grm. CO_2 u. 0,1445 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für		
	1.	2.	Glycerin $C_{10}H_{22}O_5$:	Oxyd $C_{10}H_{20}O_2$:	Polyglycerin $C_{20}H_{42}O_6$:
C	66,22	67,04	63,15	69,76	66,29 %
H	11,65	11,67	11,58	11,62	11,60 „.

Obgleich die Daten der Analyse den für das Polyglycerin berechneten ziemlich nahe kommen, so ist doch schwerlich das erhaltene Produkt als Polyglycerin anzusehen, denn es ist ziemlich beweglich und in Aether löslich, dagegen in Wasser unlöslich. Wahrscheinlich hat man es mit einem Oxyd zu zu thun. Um die Frage zu lösen, ob die Substanz Oxyd oder Glycerin ist, suchte ich den Essigsäureäther zu gewinnen.

2 Grm. des oben beschriebenen Produktes wurden mit einem grossen Ueberschuss Essigsäureanhydrid bei 100° 18 Stunden lang erhitzt. Das Reinigen des erhaltenen Aethers wurde durch Verdampfen der CH_3COOH und des $(CH_3CO)_2O$ und durch Aufbewahren im Vacuum über H_2SO_4 und CaO ausgeführt. Der Aether ist in Wasser nicht löslich.

0,2245 Grm. Aether verlangten zur Verseifung 1,56 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04566 Grm.), die 0,0712296 Grm. KOH enthalten; diese Quantität KOH entspricht 0,054694 Grm. „CH_3CO“.

	Gefunden:
CH_3CO	24,36 %.

Berechnet für		
$C_{10}H_{19}O_3(CH_3CO)_3$:	$C_{10}H_{19}O_2(CH_3CO)$:	$C_{20}H_{38}O_5(CH_3CO)_4$:
40,82	20,09	32,45 %.

Um mich zu überzeugen, dass der Aether nicht freies Essigsäureanhydrid enthält, nahm ich ein neues Verseifen des Aethers vor, nachdem er noch eine Zeit lang im Exsiccator über H_2SO_4 und CaO aufbewahrt worden war.

0,2625 Grm. Aether verlangten zur Verseifung 1,8 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04568 Grm.), die 0,082228 Grm. KOH enthalten; diese Quantität KOH entspricht 0,0631363 Grm. „CH_3CO“.

	Gefunden:
CH_3CO	24,05 %.

Das Resultat ist fast das nämliche, wie beim ersten Verseifen und stimmt am besten mit dem für Einfachessigsäureäther des Oxydes (20,09 %) berechneten überein. Wahr-

scheinlich hat ein Theil des letzteren, unter dem Einflusse des Essigsäureanhydrides, Dreifachessigäther gegeben. Wenn dieses der Fall war, so musste bei noch längerer Einwirkung des Essigsäureanhydrids ein Produkt mit noch grösserem Acetylgehalte resultiren. Diese Muthmassung wurde durch den Versuch bestätigt. Nach 83 stündigem Erhitzen des Produktes mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 100° resultirte ein Aether, dessen Verseifung nachstehende Resultate lieferte.

0,1935 Grm. Aether verlangten 1,66 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04568 Grm.), die 0,0757188 Grm. KOH enthalten, welcher Quantität 0,0581412 Grm. „CH_3CO" entsprechen.

	Gefunden:
CH_3CO	30,04 %.

Fernere Versuche zur Darstellung des Aethers stellte ich aus dem Grunde nicht an, weil schon im letzten Falle der gewonnene Aether eine stark gebräunte Flüssigkeit darstellte.

Die von mir ausgeführten Versuche, zu dem erhaltenen Produkte Wasser zu addiren, hatten keinen Erfolg.

Bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Chlorhydrin wurden auch in Wasser lösliche Produkte erhalten, die, wie es sich erwies, Salze einer unbekannten Säure waren; dieselben wurden wegen Mangels an Material nicht näher untersucht.

Ich erwähne hier noch einen Versuch, ein Glycerin durch Hydratation des Diallylcarbinols zu erhalten. Zu letzterem wird unter starkem Abkühlen tropfenweise das doppelte Volum H_2SO_4 (55° B.) gebracht. Das Gemisch, welches sich braun färbte, wurde 48 Stunden in der Kälte stehen gelassen; danach wurde das Gemisch mit Wasser zersetzt, und die Lösung behufs Trennung der entstandenen harzigen Produkte filtrirt. Der Ueberschuss an Schwefelsäure wurde zuerst mit PbO, danach mit $BaCO_3$ und $Ba(OH)_2$ gesättigt, die erhaltene alkalische Flüssigkeit auf ein kleines Volum eingedampft und durch Filtriren vom $BaSO_4$ getrennt; nach diesem Verfahren war jedoch noch ein Theil H_2SO_4 im gewonnenen Produkte geblieben, und zur Entfernung desselben musste die alkalische Lösung in einer zugeschmolzenen Röhre bei der Temperatur 150°—160° erhitzt werden. Nach dem Erhitzen wurde eine neue Ausscheidung von $BaSO_4$ beobachtet, wobei die Flüssig-

keit jedoch alkalisch blieb; deshalb wurde mit Kohlensäure der überschüssige Baryt gefällt, und das Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt. Das erhaltene Produkt wurde mit Alkohol ausgezogen. Durch Zusatz von Aether zu dieser Lösung wurden die mineralischen Beimengungen gefällt und, nach Verdampfen des Alkohols und Aethers, im Rückstande eine dickliche Flüssigkeit erhalten, welche in Wasser und Alkohol sich löste, in Aether dagegen unlöslich war.

Bei Anwendung von verdünnterer H_2SO_4 (52,5° B.) geht die Reaction bedeutend langsamer vor sich; das Diallylcarbinol wird nur theilweise hydratisirt, wodurch die Ausbeute an dem Produkte geringer wird.[1])

Der Versuch, das erhaltene Produkt im Vacuum überzudestilliren, war ohne Erfolg, weshalb ich zur Analyse des nicht destillirten Produktes überging.

1. 0,1725 Grm. der Subst. gaben 0,4000 Grm. CO_2 u. 0,1740 Grm. H_2O.
2. 0,1755 Grm. der Subst. gaben 0,4070 Grm. CO_2 u. 0,1765 Grm. H_2O.
3. 0,1435 Grm. der Subst. gaben 0,3330 Grm. CO_2 u. 0,1460 Grm. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für	
	1.	2.	3.	$C_7H_{16}O_3$:	$C_7H_{14}O_2$:
C	63,24	63,24	63,28	56,74	64,61 %
H	11,20	11,16	11,31	10,81	10,77 „ .

Aus diesen Analysen geht hervor, dass durch Hydratation des Diallylcarbinols kein Glycerin, sondern das Oxyd desselben resultirt: über den Charakter dieses Oxydes werde ich später berichten.

Das fragliche Glycerin, vielleicht auch ein demselben isomeres, suchte ich durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf ein Chlorhydrin, welches sich aus Diallylcarbinol durch Addiren von HClO bildet, zu erhalten. Dieses Chlorhydrin hat die Zusammensetzung: $C_7H_{11}(OH)_3Cl_2$. Ich hoffte, dass bei der Reduction desselben das Glycerin $C_7H_{13}(OH)_3$ entstehen werde; dies war wichtig, erstens zum Vergleiche desselben mit dem Hydratationsprodukte des Diallylcarbinols, zweitens, um die Bedingungen der Addition von HClO durch das Diallylcarbinol ins Klare zu bringen; jedoch blieb dieser

[1]) Die Bedingungen der Hydratation des Diallylcarbinols wurden mir von P. Bulitsch mitgetheilt, wofür ich ihm meinen Dank ausspreche.

Versuch ohne Erfolg. Zur Reduction wandte ich im ersten Versuche Natriumamalgam in schwach saurer Lösung, im zweiten Zink und Schwefelsäure an, wobei gegen Ende der Reaction zum Gemische $CuSO_4$ gefügt wurde, um ein galvanisches Zink-Kupfer-Paar zu bilden. Die Reaction dauerte einen ganzen Monat; dessen ungeachtet enthielt das Produkt noch immer Cl (ca. 5,5 %).

Antwort auf die Entgegnung von K. Hazura;

von

Alexander Saytzeff.

Zur richtigen Beurtheilung der Entgegnung von K. Hazura[1]) auf meine Notiz[2]) genügt schon eine kurze Erwägung seiner Hauptschlüsse nebst einer Prüfung der Authenticität seiner dieselben stützenden Literaturangaben.

In seiner Entgegnung sagt K. Hazura, dass meine Untersuchung über die Oxydation von Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung seine Arbeit über die Oxydation der Hanfölsäure mit demselben Reagens nicht angeregt haben könnte, weil er die erste Mittheilung über diese Arbeit schon am 9. Februar 1886, und die erste Analyse des Oxydationsproduktes, der Sativinsäure, aber schon den 13. Januar 1886 gemacht hätte, während meine Mittheilung erst in dem am 11. März 1886 geschlossenen Hefte des Journals für praktische Chemie veröffentlicht sei.

Diese Literaturangabe von K. Hazura, nämlich die Zeitbestimmung der Veröffentlichung meiner Mittheilung ist wohl umständlich, aber nicht genau: während meine vom 6. Juni 1885 datirte Arbeit thatsächlich schon im Jahre 1885 abgedruckt wurde[3]), lässt K. Hazura sie erst den 11. März 1886, also fast ein Jahr später, im Druck erscheinen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 190. [2]) Das. **39**, 346.
[3]) Das. **31**, 541. (1885).

Nachdem diese Angabe berichtigt ist, wird es wohl nicht mehr als unmöglich erscheinen, dass K. Hazura die Resultate meiner Untersuchung über die Oelsäure lange, bevor er an seine Arbeit ging, bekannt sein mussten, welche Voraussetzung gewiss durch folgendes, aus seiner gemeinschaftlich mit Prof. Bauer 1886 veröffentlichten Arbeit[1]) entlehnte Citat bestärkt wird:

„Die Oxydation der Hanfölsäure mit Kaliumpermangat „in alkalischer Lösung, welche Methode A. Saytzeff mit „Erfolg für Oelsäure anwandte, verläuft anders als die „bis jetzt besprochenen Oxydationen".

Die übrigen, weitläufigen Auseinandersetzungen in der Entgegnung von K. Hazura übergehe ich mit Stillschweigen, weil ich meinen früheren sachlichen Erklärungen in der ersten Notiz nichts hinzuzusetzen für nöthig erachte.

Zum Schluss möchte ich noch auf das für mich ganz unverständliche Raisonnement von K. Hazura zur Vertheidigung seiner in diesem Jahr veröffentlichten Arbeit über Oxydation der Ricinusölsäure hinweisen. Es war ihm nicht allein die vorläufige Mittheilung von Diëff und Reformatzky (vom 2. April 1887), worin angegeben ist, dass die weitere Untersuchung über die Ricinusölsäure in unserem Laboratorium vor sich geht, längst bekannt, sondern es band ihn sogar in Bezug auf diese Arbeit noch sein Versprechen, wie das folgende aus seiner 1887 veröffentlichten IV. Abhandlung[2]) „Ueber trocknende Oelsäuren" entnommene Citat uns belehrt:

„Ich habe bei der Oxydation der Ricinusölsäure neben „anderen Oxydationsprodukten eine bei 139° schmelzende, in „Aether unlösliche Trioxystearinsäure erhalten, jedoch die „weiteren Untersuchungen über Ricinusölsäure vor„läufig eingestellt, da die Herren Diëff und Refor„matzky in einer in den Berichten der deutschen „chem. Gesellschaft, Jahrg. 1887, S. 1211, erschie-

[1]) Sitzungsberichte der Academie der Wissenschaften zu Wien. Bd. 93, II. Abth., S. 967.

[2]) Das. Bd. 95, II. Abth., S. 1059.

„nenen vorläufigen Mittheilung ausführliche Unter-
„suchungen über Ricinusölsäure in Aussicht stellen."

Soweit ich nun aber K. Hazura verstehe, begründet er die Veröffentlichung seiner Arbeit über Ricinusölsäure nur damit, dass wir unsere vorläufige Mittheilung, obgleich rechtzeitig, jedoch nicht dann, wann er es wünschte, nämlich zugleich mit der Veröffentlichung der Arbeit über die Oxydation der Oelsäure, gemacht haben.

Berücksichtigt man das Gesagte, so wird man sich kaum mit dem Schluss der K. Hazura'schen Entgegnung für einverstanden erklären, nämlich:

„dass der von A. Saytzeff in seiner Notiz ge-
„machte Ausspruch, dass ihm „ein Recht in
„fragwürdiger Weise streitig gemacht wurde",
„gar nicht berechtigt und aus irrthümlichen
„Voraussetzungen abgeleitet ist."

Kasan, den 24. September 1889.

Zur Richtigstellung;

von

Karl Peters.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.)

Der 40. Band dieses Journals enthält auf Seite 190 von K. Hazura eine Entgegnung auf eine im 39. Band enthaltene Notiz von A. Saytzeff. Obwohl ich nicht beabsichtige, mich in diesen Prioritätsstreit einzulassen, sehe ich mich doch veranlasst, die Angaben Hazura's ergänzend zu berichtigen.

Prof. Habermann hat schon vor Jahren die Oxydation trocknender Oelsäuren, besonders der Leinölsäure, durch Kaliumpermanganat mit Erfolg versucht, hat aber diese Untersuchungen in Folge der Ueberhäufung mit anderen Arbeiten bei Seite gestellt. Später wurde mir von Prof. Habermann die Untersuchung der Leinölsäure zugewiesen, und habe ich die Resultate meiner Untersuchungen auch in den Berichten der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien seinerzeit veröffentlicht.

Mit Rücksicht auf diese Thatsachen bedarf der von K. Hazura in seiner Entgegnung mitgetheilte Entwicklungsgang folgender ergänzender Richtigstellung:

K. Hazura hat in Gemeinschaft mit A. Bauer am 13. Mai 1886 in den Berichten der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien eine Abhandlung „Ueber Hanfölsäure" veröffentlicht, in der es wörtlich heisst:

> „Die Hanfölsäure gehört zu den Säuren von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}O_2$ und hat, den erhaltenen analytischen Daten zufolge, dieselbe Zusammensetzung **wie die Leinölsäure, nämlich $C_{18}H_{28}O_2$.**"

Angeregt durch jene Publication und um mir die Fortsetzung der Arbeit offen zu halten, wurde von mir in derselben Zeitschrift schon am 14. Juli 1886 eine Abhandlung „Ueber

Leinölsäure" veröffentlicht, in welcher ich nachwies, dass aus den von mir ausgeführten Analysen der Leinölsäure, aus dem bei der Hydratisirung der Leinölsäure erhaltenen Produkte, welches Stearinsäure ($C_{18}H_{36}O_2$) ist, sowie aus der Analyse der Salze der Leinölsäure der Schluss gezogen werden müsse, dass in der Leinölsäure der Kohlenstoffkern C_{18} vorhanden ist.

Erst nach Veröffentlichung dieser meiner Abhandlung, und zwar am 4. November 1886 hat K. Hazura in einer vorläufigen Mittheilung sowohl für die Leinölsäure, als für die andern trocknenden Oelsäuren den Kohlenstoffkern C_{18} angenommen. Dies geschah, wie aus der vorläufigen Mittheilung und insbesondere aus den Schlusssätzen derselben hervorgeht, auf Grund der von mir mitgetheilten Thatsachen.

Aus dieser Darlegung und der von mir im Anzeiger der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien vom 3. März 1887 abgegebenen Erklärung erhellt, dass für mich kein Grund vorlag, den von K. Hazura ausgesprochenen Wunsch nach Wahrung des Arbeitsgebietes über Leinölsäure zu respectiren, und dass ich der Erste war, der nachgewiesen, dass den trocknenden Oelsäuren der Kohlenstoffkern C_{18} zukommt, und dass der von K. Hazura in seiner „Entgegnung auf eine Notiz von A. Saytzeff" gemachte Ausspruch, dass er (Hazura) es war, der nachgewiesen, in den trocknenden Oelsäuren sei der Kohlenstoffkern nicht C_{16} sondern C_{18}, vollständig unrichtig ist.

K. Hazura behauptet in seinen Abhandlungen ferner, dass auf Grund der von ihm erhaltenen Oxydations- und Bromirungsprodukte die bisherige Leinölsäure, die allen trocknenden Oelen gemein ist, als ein Gemenge zweier Säuren angenommen werden müsse, die er Linol- und Linolinsäure nennt.

Bezüglich des von K. Hazura benutzten Ausgangsproduktes mag das zutreffen. Es sprechen dafür die analytischen Daten der von K. Hazura zur Oxydation und Bromirung verwendeten Hanfölsäure, welche sind:

C	76,19 %
H	11,11 „

während die Säure $C_{18}H_{32}O_2$:

C . . . . . 77,12 %
H . . . . . 11,45 „

verlangt, was einem Unterschied von:

C . . . . . 0,93 %

entspricht; so dass die Folgerung berechtigt ist, dass das von Hazura verwendete Ausgangsprodukt unrein war und demnach keinen verlässlichen Boden für seine allgemeinen Schlussfolgerungen bildet.

Das von mir verwendete Ausgangsprodukt mit

	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2$:
C . . . 77,14 %	C . . . 77,12 %
H . . . 11,96 „	H . . . 11,45 „

muss bis auf Weiteres noch immer als ein einheitlicher Körper aufgefasst werden. Ich werde schon demnächst in der Lage sein, weitere Beiträge zur Kenntniss der Leinölsäure zu liefern.

Brünn, im Oktober 1889.

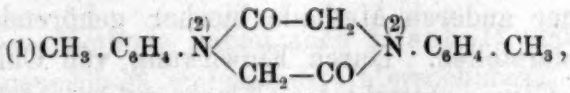
Ueber einige Piazinabkömmlinge;

von

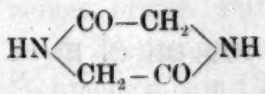
P. W. Abenius.

In einer Abhandlung, welche vor einiger Zeit in diesem Journal[1]) abgedruckt ist, haben O. Widman und ich gezeigt, dass aus Bromacetdibrom-o-toluid beim Kochen mit einer äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge unter Austritt von einem Mol. Bromwasserstoff eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_9H_7Br_2NO$ entsteht. Um den Verlauf dieser Reaction näher kennen zu lernen, und die Constitution der neuen Verbindung zu ermitteln, stellten wir das Bromacet-o-toluid dar und behandelten es auf dieselbe Weise. Es zeigte sich dabei, dass auch hier 1 Mol. Bromwasserstoff austrat, und dass eine Verbindung von der erwarteten Zusammensetzung C_9H_9NO gebildet wurde. In ganz analoger Weise verhielt sich auch das Chloracet-o-toluid.

Sowohl durch ein eingehenderes Studium der Eigenschaften und Reactionen der aus Brom- und Chloracet-o-toluid erhaltenen Verbindung, als auch durch eine neue Synthese derselben, gelang es uns festzustellen, dass sie als Di-o-tolyl-diacidihydropiazin,



zu bezeichnen war. Die aus Bromacetdibrom-o-toluid erhaltene Verbindung war somit das Didibrom-o-tolyldiacidihydropiazin, und man konnte also beide als Derivate des von Curtius und Göbel durgestellten Diacidihydropiazins (Glycinanhydrids)[2])



auffassen.

Da es zufolge dieser Erfahrungen zu erwarten war, dass auch andere Derivate des Diacidihydropiazins durch dieselbe Reaction ohne Schwierigkeit dargestellt werden könnten, und

[1]) [2] Bd. 38, 296.

[2]) Dies. Journ. [2] 37, 173.

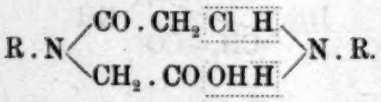
da ein näheres Studium dieser Verbindungen, wie schon aus der früheren Mittheilung hervorgeht, nicht ohne Interesse war, so habe ich nach Aufforderung von Prof. O. Widman diese Arbeit weiter verfolgt und mehrere hierher gehörende Verbindungen zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht.[1])

Ausser den vorher beschriebenen Brom- und Chloracetylderivaten des o-Toluidins und Dibrom-o-toluidins habe ich nun diejenigen des Anilins, p-Toluidins, p-Xylidins, α-Naphtylamins und m-Amidocuminsäure-methylesters dargestellt, und mit alkoholischer Kalilauge behandelt. Ich habe dabei gefunden, dass sich alle diese auf dieselbe Weise in entsprechende Diacidihydropiazinderivate leicht überführen lassen; es scheint demnach diese Reaction, wenigstens was die Brom- und Chloracetylderivate von primären aromatischen Aminen betrifft, eine ganz allgemeine zu sein. Die Reaction vollzieht sich jedoch niemals vollkommen glatt; gleichzeitig entsteht eine andere Verbindung von der Zusammensetzung:

$$R.NH.CO.CH_2.OC_2H_5,$$

indem ein Brom- oder Chloratom durch die Gruppe OC_2H_5 ausgetauscht wird. Die Ausbeute an reinem Piazinderivate wird dadurch beträchtlich erniedrigt, beträgt jedoch in den meisten Fällen etwa $^1/_2$ oder $^1/_3$ von der berechneten.

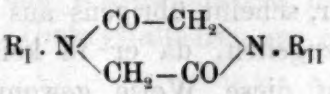
Wie aus der vorigen Abhandlung[2]) hervorgeht, kann man auch nach einer anderen Methode hierher gehörende Piazinabkömmlinge darstellen. Durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf ein Glycin entsteht das Chloracetylderivat desselben, und wenn man dieses mit einem primären Amine erhitzt, so bildet sich unter Abspaltung von Wasser und Chlorwasserstoffsäure ein Diacidihydropiazinderivat. Die Reaction ist nach folgendem Schema zu formuliren:



Dieser Darstellungsmethode habe ich mich nur in den Fällen bedient, wenn es sich darum handelte, die Constitution

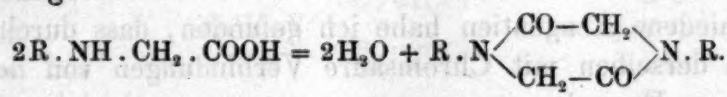
[1]) Eine vorläufige Mittheilung erschien Ber. 21, 1665.
[2]) Dies. Journ. [2] 38, 305.

der Diacidihydropiazinderivate zu beweisen, welche hier deutlich aus der Bildungsweise hervorgeht, und wenn ich solche Piazinderivate gewinnen wollte, die nach der allgemeinen Formel:



zusammengesetzt sind.

Schliesslich habe ich auch in einzelnen Fällen eine dritte Darstellungsmethode angewandt, die schon vor mehreren Jahren von anderen Forschern, P. J. Meyer und Mylius[1]), bei der Darstellung von zwei hierher gehörenden Verbindungen gebraucht worden ist. Wenn man ein Glycin über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so tritt eine Condensation unter Wasserabspaltung ein, wobei 2 Mol. des Glycins sich zu einem Diacidihydropiazinderivate zusammenschliessen nach folgender Gleichung:



Auch hier verläuft die Reaction theilweise in einer anderen Richtung, indem das Glycin Kohlensäure verliert und in eine secundäre Base übergeht:

$$R.NH.CH_2.COOH—CO_2 = R.NH.CH_3.$$

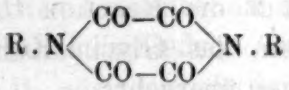
Diese Methode haben auch Bischoff und seine Schüler, welche neuerdings umfassende Untersuchungen über sauerstoffhaltige Piazine[2]) veröffentlicht haben, angewandt, jedoch wie es scheint, erst nach dem Erscheinen der ersten Publication von Widman und mir in den „Berichten.“[3])

Eine vierte Methode liegt nahe zu prüfen und ist auch von Bischoff[4]) in seiner ersten Publication erwähnt als die einzige von ihm zu jener Zeit angewandte. Diese würde ganz einfach in Zusammenschmelzen von Chloressigsäure oder deren Aethylester mit primären Basen bestehen. Prof. Widman und ich haben jedoch gleich von Anfang an absichtlich auf diese Methode verzichtet, weil die Möglichkeit gleichzeitiger Bildung von zwei structurisomeren Verbindungen:

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 38, 302.
[2]) Ber. 22, 1774 ff. [3]) Das. 21, 1668. [4]) Das. 21, 1257.

nicht ausgeschlossen war. Dass diese Voraussicht in der That wohl begründet war, scheint übrigens aus der Bischoff'schen Publication hervorzugehen, da er in keinem Falle Schmelzpunkte für die auf diese Weise gewonnenen Verbindungen angiebt, und selbst auch sagt, dass „die Bestimmung der Schmelz-, resp. Zersetzungspunkte in der Mehrzahl der Fälle nicht zu einem scharf begrenzten Temperaturintervalle führt", und „dass fast alle Substanzen amorph sind oder nur undeutlich krystallisiren".[1]) Ob nun dieser Umstand von gleichzeitiger Bildung geometrisch isomerer Verbindungen, wie es Bischoff glaubt, abhängt, dass mag durch seine weitere Bearbeitung dieses Gebietes entschieden werden.

Bei meinen Untersuchungen über das Verhalten der nach oben angegebenen Methoden erhaltenen Piazinkörper gegen verschiedene Reagentien habe ich gefunden, dass durch Oxydation derselben mit Chromsäure Verbindungen von der allgemeinen Formel:



erzeugt werden können. Ueber den Verlauf dieser Reaction und die dabei erhaltenen Verbindungen werde ich später ausführlich berichten.

Auch werden noch einige neue Dichlordiacipiazine beschrieben werden, die ich durch Anwendung einer in der früheren Mittheilung von Widman und mir[2]) erwähnten Methode dargestellt habe.

I. Ueber aromatische Chlor- und Bromacetamidoderivate und daraus erhaltene Piazinabkömmlinge.

Bromacetanilid: $C_6H_5.NH.CO.CH_2Br$.

Das Bromacetanilid kann man leicht in gleicher Weise erhalten, wie Widman und ich die entsprechende Verbindung des o-Toluidins[3]) darstellten. Zu Anilin (2 Mol.), in Benzol

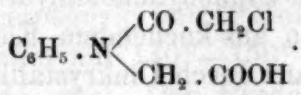
[1]) A. a. O. S. 1265.
[2]) Dies. Journ. [2] 38, 310. [3]) Das. 298.

gelöst, lässt man allmählich Bromacetylbromid (1 Mol.), gleichfalls in Benzol gelöst, zufliessen. Nach Verdampfen des Benzols bei gewöhnlicher Temperatur wird das Hydrobromat des Anilins durch Waschen mit Wasser entfernt, und das rückständige Bromacetanilid durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	37,38	37,19 %

Der Körper ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser schwer löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in feinen, weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 130°—131°.

Chloracetylphenylglycin:

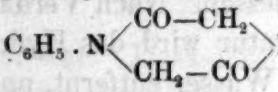


Phenylglycin wurde in absolutem Aether suspendirt, und eine ätherische Lösung von einer äquivalenten Menge (1 Mol. von jedem) Chloracetylchlorid unter Schütteln hinzugefügt. Der Aether wurde dann unmittelbar grössten Theils abdestillirt, und der Rückstand in kaltes Wasser ausgegossen. Das Chloracetphenylglycin schied sich dabei als ein Oel ab, welches nach und nach zu einer krystallinischen Masse erstarrte.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol wurde der Körper leicht in reinem Zustande erhalten. Er krystallisirt in wohl ausgebildeten, vierseitigen Tafeln oder Prismen, die in Alkohol und Benzol leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 132°—133°. Von Alkalien und kohlensauren Alkalien wird er leicht aufgenommen.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	120	52,75	53,01 %
H_{10}	10	4,40	4,62 „
N	14	6,15	—
Cl	35,5	15,60	15,54 „
O_3	48	21,10	—
	227,5	100.00	

Diphenyldiacidihydropiazin:



Diese Verbindung ist schon vor mehreren Jahren von P. J. Meyer[1]) durch Erhitzen von Phenylglycin auf 140°—150° dargestellt worden, und er benennt sie „Phenylglycinanhydrid".

Ich habe die Versuche P. J. Meyer's wiederholt, und seine Angaben völlig bestätigt gefunden. Wenn man Phenylglycin im Schwefelsäurebade auf 140°—150° erhitzt, so schmilzt es unter langsamer Gasentwicklung, wobei sich Wassertropfen auf den kälteren Theilen des Gefässes absetzen. Nach einiger Zeit hört die Gasentwicklung auf, und in der Schmelze scheiden sich nach und nach schöne Krystalle ab. Das Produkt wird nach dem Erkalten mit wenig Alkohol gewaschen, das in Alkohol schwer lösliche Diphenyldiacidihydropiazin abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig gereinigt. Man kann auch die Substanz durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol nach der Vorschrift P. J. Meyer's reinigen, doch scheint das Umkrystallisiren aus Eisessig zufolge der grösseren Löslichkeit in diesem Lösungsmittel bequemer zu sein. Diese Darstellungsmethode ist für das Diphenyldiacidihydropiazin die ergiebigste und bequemste, wenn auch die Ausbeute durch gleichzeitige Bildung von Methylanilin beträchtlich erniedrigt wird.

Die Bildung von Methylanilin wurde in folgender Weise nachgewiesen. Phenylglycin wurde in einer Retorte, wie vorher beschrieben, auf 140°—150° erhitzt. Nach beendeter Reaction wurde die Temperatur auf 200° gesteigert, wobei ein Oel überging, welches in Salzsäure aufgenommen wurde. Ein Theil dieser Lösung, mit Kaliumnitrit versetzt, gab ein öliges Nitrosoderivat, welches die Liebermann'sche Reaction zeigte. Beim Zusatze von Platinchlorid fiel ein wohl krystallisirendes Chloroplatinat aus, das die erwartete Zusammensetzung:

$$[C_6H_5 . NH . CH_3 . HCl]_2PtCl_4$$

zeigte.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	31,24	31,27 %.

[1]) Ber. **10**, 1967.

Ausserdem habe ich auch das Diphenyldiacidihydropiazin aus Bromacetanilid erhalten. Bromacetanilid wurde in ziemlich viel Alkohol gelöst, und etwas mehr als eine äquivalente Menge alkoholischer Kalilauge zugesetzt. Dann wurde es eine halbe Stunde gekocht, wobei Bromkalium sich in grossen Mengen abschied, und nach dem Erkalten setzten sich auch feine weisse Nadeln des Piazinderivates ab. Der Bodensatz wurde abfiltrirt, das Bromkalium durch Waschen mit Wasser entfernt, und das Diphenyldiacidihydropiazin durch Umkrystallisation aus Eisessig gereinigt. Eine geringe Quantität derselben Verbindung kann man noch bekommen, wenn man die alkoholische Mutterlauge vollständig verdampft, und die öligen Nebenprodukte mit Aether löst, wobei das Piazinderivat ungelöst bleibt und leicht gereinigt werden kann.

Schliesslich habe ich, um ihre Constitution sicher festzustellen, diese Verbindung aus Chloracetphenylglycin und Anilin dargestellt. Chloracetphenylglycin (1 Mol.) wurde mit ein wenig mehr als 2 Mol. Anilin auf 140°—150° erhitzt, bis alle Gasentwicklung zu Ende war. Das Produkt, welches schon in der Hitze in eine feste Krystallmasse überging, wurde nach dem Erkalten mit Wasser und wenig Salzsäure behandelt, um überschüssiges Anilin und Anilinhydrochlorat wegzuschaffen, und dann aus Eisessig umkrystallisirt.

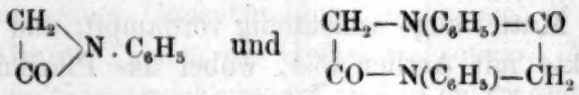
Es hat sich erwiesen, dass die Präparate, welche ich nach diesen drei Methoden bekommen habe, vollkommen identisch sind. Der Körper ist in Wasser, Benzol, Aether, Chloroform und Ligroin unlöslich, in Alkohol schwer löslich, in Eisessig löst er sich dagegen ziemlich leicht. Aus heissem Alkohol und Eisessig krystallisirt er in weissen Nadeln, die bei 263° schmelzen. Er ist ohne Zersetzung sublimirbar. Sowohl gegen verdünnte Säuren als Basen ist er ganz indifferent. Wenn man ihn längere Zeit mit grossem Ueberschuss von rauchender Salzsäure kocht, wird er sehr langsam gelöst, beim Verdünnen mit Wasser fällt er unverändert mit demselben Schmelzpunkt aus. Beim Zusatz von Platinchlorid entsteht kein Chloroplatinat. Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, giebt er Phenylglycinylphenylglycin (siehe unten).

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

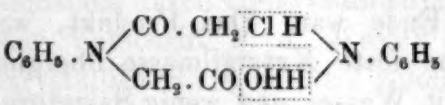
		Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C_{16}	192	72,18	72,14	72,22 %
H_{17}	14	5,26	5,38	5,40 „
N_2	28	10,53	—	—
O_2	32	12,03	—	—
	266	100,00		

Die Substanz war in der Analyse I aus Bromacetanilid, in II aus Chloracetphenylglycin und Anilin dargestellt worden.

Was die Constitution dieser Verbindung anbelangt, so hat P. J. Meyer zwei Constitutionsformeln:

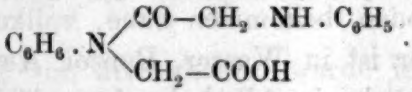


als möglich aufgestellt. Dass die Constitution durch die letztere von diesen Formeln ausgedrückt werden muss, geht unzweideutig aus ihrer Bildung aus Chloracetphenylglycin und Anilin hervor, welche Reaction nur durch das folgende Schema:



ausgedrückt werden kann.

Phenylglycinylphenylglycin:



In meiner vorläufigen Mittheilung habe ich eine Verbindung von dieser Zusammensetzung beschrieben. Ich habe sie in derselben Weise dargestellt, wie Widman und ich[1]) das o-Tolylglycinyl-o-tolylglycin erhielten.

Diphenyldiacidihydropiazin wurde mit der doppelten Menge in Alkohol gelösten Kalihydrats eine halbe Stunde gekocht. Nach Verdampfen des Alkohols wurde der ölige Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Essigsäure angesäuert, und dann mit Aether extrahirt. Der Aether liess einen Körper zurück, welchen ich nur schwierig zum Erstarren bringen konnte, und der

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 307.

in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen, sowie in Säuren und Alkalien leicht löslich war. Durch Fällen seiner Benzollösung mit Ligroin wurden Krystalle erhalten, die bei 129°—130° schmolzen, um nach kurzer Zeit wieder zu erstarren, wonach sie den Schmelzpunkt des Diphenyldiacidihydropiazins zeigten.

Da ich jedoch in dieser Weise den Körper nicht in analysereinem Zustande bekommen konnte, so verweise ich auf die Mittheilung von Hausdörfer[1]), der neuerdings durch Abänderung der Versuchsbedingungen mit besserem Erfolg dieselbe Verbindung rein dargestellt und auch analysirt hat.

Bromacet-p-toluid:

$$(1)CH_3 . C_6H_4 . \overset{(4)}{N}H . CO . CH_2Br.$$

Diese Verbindung wurde auf ganz dieselbe Weise dargestellt, wie oben für die Darstellung von Bromacetanilid angegeben worden ist. Die Substanz wurde durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	35,09	34,60 %.

Der Körper ist in heissem absolutem Alkohol leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten einer Lösung in langen weissen Nadeln, die bei 164° schmelzen.

Di-p-tolyldiacidihydropiazin:

$$(1)CH_3 . C_6H_4 . \overset{(4)}{N}\begin{matrix} CO-CH_2 \\ CH_2-CO \end{matrix}\overset{(4)}{N} . C_6H_4 . CH_3(1).$$

Was die Darstellung dieser Verbindung aus Brom- und Chloracet-p-toluid betrifft, kann ich gänzlich auf die Angaben über die entsprechende Darstellungsweise des Diphenyldiacidihydropiazins verweisen. Der Körper wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Diese Verbindung habe ich auch durch Erhitzen von p-Tolylglycin auf 200° bekommen. Hierbei trat eine langsame Gasentwickelung in der geschmolzenen Masse ein. Sobald diese zu Ende, und das Produkt erkaltet war, wurde es in

[1]) Ber. 22, 1802.

kochendem Alkohol gelöst, nach dessen Erkalten das Piazinderivat in feinen Nadeln auskrystallisirte, welche dieselben Eigenschaften, als das nach der vorigen Methode erhaltene Präparat zeigten.

Beide Methoden gaben eine sehr unbefriedigende Ausbeute an Piazinderivat, so dass ich nur durch Aufwand grösserer Mengen des Brom- oder Chloracetyltoluids eine kleine Quantität bekommen konnte.

		Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C_{18}	216	73,47	73,52 %	—
H_{18}	18	6,13	6,40 „	—
S_2	28	9,52	9,76 „	9,74 %
O_7	32	10,88	—	—
	294	100,00		

Die Substanz war in der Analyse I aus Bromacet-p-toluid, in II aus p-Tolylglycin erhalten worden.

Das Di-p-tolyldiacidihydropiazin ist in Wasser und Ligroin unlöslich, in kochendem Alkohol und Benzol ziemlich schwer, in Eisessig dagegen leicht löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in schönen, langen, weissen Nadeln, die bei 252°—253° schmelzen. Die Verbindung ist sowohl gegen verdünnte Säuren als Alkalien ganz indifferent. Von rauchender Salzsäure wird sie nur bei längerem Kochen sehr träge aufgenommen. Von alkoholischer Kalilauge wird sie, wie die vorher beschriebenen Diacidihydropiazinderivate, in eine Amidosäure übergeführt, die jedoch nicht näher untersucht worden ist.

Aethylglycolyl-p-toluid:

$$(1)CH_3 . C_6H_4 . \overset{(4)}{N}H . CO . CH_3 . OC_2H_5.$$

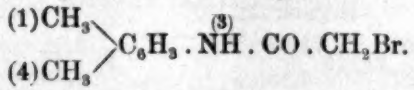
Wie vorher erwähnt, geht neben der Bildung einer Piazinverbindung beim Kochen von aromatischen Brom- und Chloracetamidoderivaten mit alkoholischer Kalilauge noch eine andere Reaction vor sich, indem das Brom- oder Chloratom gegen $-OC_2H_5$ vertauscht wird. Die so entstandenen Verbindungen lassen sich ihrer grossen Löslichkeit und ihrem niedrigen Schmelzpunkte zu Folge nur schwierig in reinen und festen Zustand bringen. Deshalb habe ich nur wenige, unter anderen das Aethylglycolyl-p-toluid isolirt.

Um diese Verbindung zu bekommen, wurde das Oel, welches sich, wie oben in dem Berichte über die Darstellung des vorigen Körpers angegeben, nach dem Verdampfen der alkoholischen Mutterlauge und Zusatze von Wasser ausschied, mit Aether extrahirt. Nachdem das ungelöste Di-p-tolyldiacidihydropiazin abfiltrirt worden war, wurde der Aether verdampft, wobei das Oel zurückblieb. Dieses wurde über Schwefelsäure in den Exsiccator gestellt, wo bald grosse Krystalle sich ausschieden, und nach einigen Tagen war alles in eine feste, doch etwas schmierige Krystallmasse übergegangen. Die Krystalle wurden scharf ausgepresst, wieder in Aether gelöst, die Lösung wenn nöthig filtrirt, und die nach Abdestilliren des Aethers erhaltenen Krystalle gepresst. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis die Aetherlösung vollkommen klar wurde, und der Körper schöne, wasserhelle, durchsichtige Krystalle bildete, welche bei 32° scharf schmolzen.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{11}	132	68,39	68,18 %
H_{15}	15	7,77	7,78 „
N	14	7,26	7,46 „
O_2	32	16,58	—
	193	100,00	

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich. Beim Verdampfen einer ätherischen Lösung krystallisirt sie in schönen, durchsichtigen, farblosen, oft zolllangen Prismen, die bei 32° schmelzen.

p-Bromacetxylid:



Das p-Xylidin habe ich aus p-Xylol nach der Vorschrift Schaumann's[1]) bekommen.

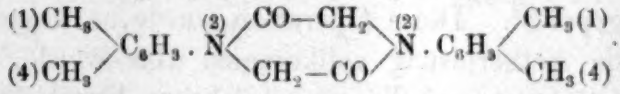
Die Darstellung des p-Bromacetxylids wurde in gewöhnlicher Weise durch Vermischen von Benzollösungen von 2 Mol. p-Xylidin und 1 Mol. Bromacetylbromid bewerkstelligt. Nachdem das Benzol vollständig verdampft war, wurde das Produkt genau mit Wasser ausgewaschen, und das dabei ungelöste

[1]) Ber. 11, 1573.

p-Bromacetxylid aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirte es in dünnen, weissen Krystallnädelchen, die bei 145° schmolzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

		Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	120	49,59	49,81 %
H_{12}	12	4,96	5,59 „
N	14	5,78	—
Br	80	33,06	33,40 „
O	16	6,61	—
	242	100,00	

Di-p-xylyldiacidihydropiazin:



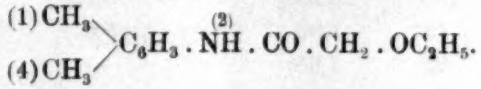
Dieser Körper wurde in gewöhnlicher Weise aus Bromacet-p-xylid durch Kochen mit alkoholischem Kali dargestellt. Nach einstündigem Kochen wurde ein Theil des Alkohols abdestillirt, wobei das Piazinderivat neben dem Bromkalium auskrystallisirte. Der Bodensatz wurde abfiltrirt, und das Bromkalium ausgewaschen, wobei fast reines Piazinderivat zurückblieb. Aus der Mutterlauge wurde noch eine Quantität in derselben Weise, wie bei der entsprechenden Verbindung von p-Toluiden angegeben worden ist, gewonnen. Der Körper war nach einmaliger Umkrystallisation aus Alkohol rein. Für die Analyse muss man die Substanz trocknen und mit besonderer Vorsicht wägen, weil sie so hygroscopisch ist, dass sie beim Stehen an feuchter Luft beträchtlich an Gewicht zunimmt.

		Berechnet:	Gefunden:	
C_{20}	240	74,53	73,92	73,77 %
H_{22}	22	6,83	6,93	6,89 „
N_2	28	8,70	8,83	—
O_2	32	9,94	—	—
	322	100,00		

Di-p-xylyldiacidihydropiazin ist in kochendem Alkohol ziemlich leicht löslich, und krystallisirt beim Erkalten in schönen, platten Nadeln. Von Benzol und Eisessig wird es auch leicht aufgenommen, in Wasser und Aether ist es ganz unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 203°. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge gab es einen Körper, der sowohl

in Säuren als in Alkalien löslich war und beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in die Piazinverbindung wieder überging. Diesen Körper habe ich jedoch nicht in festem Zustande bekommen.

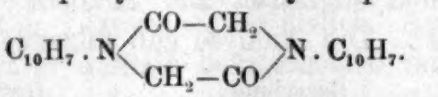
Aethylglycolyl-p-xylid:



Wenn man die Mutterlauge nach der ersten Auskrystallisation von Di-p-xylyldiacidihydropiazin im Wasserbade zur Trockne verdampft und dann Wasser zusetzt, so scheidet sich ein Oel ab, welches zuweilen krystallinisch erstarrt. Wird dieses Oel mit Aether behandelt, so nimmt dieser das Aethylglycolyl-p-xylid auf, während ein kleiner Theil, der aus dem Piazinderivate besteht, ungelöst bleibt. Nach Filtriren und Verdampfen des Aethers bleibt der Körper als ein Oel zurück, welches jedoch bald zu schönen Krystallen erstarrt. Die Krystalle werden scharf ausgepresst und durch erneutes Lösen in Aether und Filtriren von den letzten Spuren des Piazinderivats befreit. Schliesslich erhält man das Aethylglycolyl-p-xylid in schönen, wohl ausgebildeten, wasserhellen Prismen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind, und bei 50° schmelzen. Für die Analyse wurde die Substanz im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

	Ber. f. $C_{12}H_{17}NO_2$:	Gefunden:
N	6,76	6,97 %.

Di-α-naphtyldiacidihydropiazin:



Das erforderliche Chloracetnaphtalid wurde in guter Ausbeute durch Vermischen der Benzollösungen von Naphtylamin und Chloracetylchlorid in gewöhnlicher Weise dargestellt. Das so erhaltene Präparat zeigte dieselben Eigenschaften, die Tommasi[1]) für diesen Körper angegeben hat.

Die Darstellung des Di-α-naphtyldiacidihydropiazins wurde in der zuvor beschriebenen Weise bewerkstelligt. Das schwer

[1]) Bull. 20, 21.

lösliche Piazinderivat krystallisirte reichlich aus der alkoholischen Lösung neben dem Chlorkalium in kleinen, glänzenden Schuppen, die durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt wurden. Zur Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet.

		Berechnet:	Gefunden:	
C_{24}	288	78,69	78,05	78,21 %
H_{18}	18	4,92	5,27	4,96 „
N_2	28	7,65	—	7,65 „
O_2	32	8,74	—	—
	366	100,00		

Di-α-naphtyldiacidihydropiazin ist in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt aus einer kochenden Lösung in glänzenden, dünnen Schuppen. Aus heissem Eisessig, worin es leicht löslich ist, krystallisirt es in platten Nadeln, welche bei 274°—275° schmelzen. In Benzol ist es schwer, in Aether nicht löslich.

m-Nitrocuminsäuremethylester:

$$\left.\begin{matrix}(4)\,C_3H_7\\(4)\,CH_3O\,.\,CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_3\,.\,NO_2\,(3).$$

Die Nitrocuminsäure wurde durch Auflösen von 1 Thle. Cuminsäure in 4 Thln. rauchender Salpetersäure gewonnen.

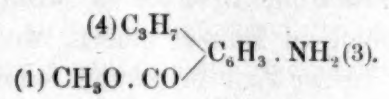
Die Nitrocuminsäure wurde in Methylalkohol gelöst, und in die warme Lösung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Sobald die Lösung erkaltet war, krystallisirte der Ester in fast quantitativer Ausbeute aus. Er wurde erst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser genau ausgewaschen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist er rein und schmilzt bei 64°. Die Analyse gab folgende Zahlen:

		Berechnet:	Gefunden:
C_{11}	132	59,19	59,49 %
H_{13}	13	5,83	5,98 „
N	14	6,28	6,38 „
O_4	64	28,70	—
	223	200,00	

In warmem Alkohol ist der m-Nitrocuminsäureester sehr leicht, in kaltem dagegen ziemlich schwer löslich. Er krystallisirt deshalb aus einer heissen Alkohollösung beim Erkalten fast vollständig in grossen, oft zolllangen, gestreiften, salpeter-

ähnlichen Krystallen aus, welche schwach gelblich gefärbt sind. Auch in Aether und Benzol ist er leicht löslich.

m-Amidocuminsäuremethylester:

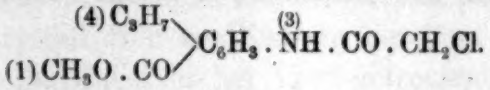


Der Nitrocuminsäureester wurde in Alkohol gelöst und mit Zinn und rauchender Salzsäure in nur kleinem Ueberschusse versetzt. Die Reaction trat sofort unter starker Temperatursteigerung ein, so dass man mit kaltem Wasser kühlen musste. Als die Lösung bei Zusatze von Wasser nicht mehr getrübt wurde, die Reaction mithin beendet war, wurde mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Das Schwefelzinn wurde abfiltrirt, das stark saure Filtrat mit Natronlauge fast völlig neutralisirt, und der Amidocuminsäureester mit Natriumacetat ausgefällt. Der Ester, der sich dabei als eine weisse Emulsion ausschied, wurde mit Aether extrahirt, nach dessen Abdestilliren er als ein etwas röthlich gefärbtes Oel zurückblieb, welches nach einiger Zeit zu langen Prismen erstarrte. Um den Körper zu reinigen, wurde er in Benzol gelöst, und die Lösung mit einigen Tropfen Ligroin versetzt, worauf nach kurzer Zeit der Ester in schönen Tafeln auskrystallisirte. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt, bis ein ganz farbloses Präparat von Schmelzpunkte 51°—52° erhalten wurde.

Der m-Amidocuminsäureester ist in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht, in Ligroin schwer löslich. Aus einer Benzollösung krystallisirt er deshalb beim Zusatze von Ligroin ziemlich vollständig aus, und zwar in schönen, farblosen, durchsichtigen Prismen oder Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 51°—52°.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{11}	132	68,40	68,21 %
H_{15}	15	7,77	8,18 „
N	14	7,25	7,39 „
O_2	32	16,58	—
	193	100,00	

m-Chloracetamidocuminsäuremethylester:



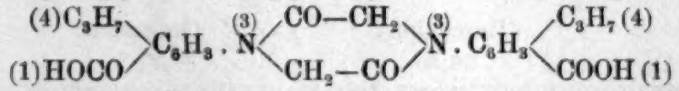
m-Amidocuminsäuremethylester (2 Mol.) und Chloracetylchlorid (1 Mol.), beide in Benzol gelöst, wurden mit einander vermischt. Nach kurzer Zeit begannen feine Nadeln von dem Hydrochlorat des Amidoesters sich abzusetzen. Das Benzol wurde ohne Erwärmen verdunstet, und die rückständige, halbfeste Masse mit Wasser zur Entfernung des Hydrochlorats gewaschen. Das ungelöste Chloracetylderivat, das nach einiger Zeit ganz fest war, wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt, 101°—102°, constant blieb.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{13}	156	57,88	57,38 %
H_{16}	16	5,94	6,06 „
N	14	5,20	—
Cl	35,5	13,17	13,08 „
O_3	48	17,81	—
	269,5	100,00	

In starkem Alkohol, in Aether und Benzol ist der m-Chloracetamidocuminsäuremethylester leicht löslich, in Wasser und Ligroin löst er sich schwerer auf. Aus einer heissen Mischung von Alkohol und ziemlich viel Wasser krystallisirt er in dünnen, langen, weissen Nadeln.

Behandelt man den m-Amidocuminsäuremethylester in gleicher Weise mit Bromacetylbromid, so entsteht der m-Bromacetamidocuminsäuremethylester, welcher dieselben Eigenschaften wie die obige Verbindung zeigt. Nur der Schmelzpunkt liegt wenige Grade höher. Der m-Bromacetamidocuminsäuremethylester schmilzt bei 106°—107°.

Dipropylcarboxyphenyldiacidihydropiazin:



Zu einer alkoholischen Lösung von 4 Grm. m-Chloracetamidocuminsäuremethylester wurde 1 Grm. in Alkohol gelöstes Kalihydrat zugesetzt, wonach die Mischung $^1/_2$ Stunde

gekocht wurde. Hierbei setzte sich eine nicht unbedeutende Menge Chlorkalium ab. Nach dieser Zeit wurde, um auch die Methylgruppe des Esters abgespalten, noch die gleiche Quantität Kalihydrat zugesetzt, und die Lösung $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Nachdem der Alkohol im Wasserbade völlig verdampft war, löste sich der Rückstand leicht und vollständig in Wasser, und beim Zusatze von überschüssiger Salzsäure fiel eine Verbindung aus, welche zähe und schmierig war, aber nach kurzer Zeit zu einem harten und spröden Körper erstarrte. Die Fällung wurde nach Filtriren und Waschen mit Wasser mit Alkohol gekocht, wobei ein Theil der m-Aethylglycolylamidocuminsäure (siehe unten!) leicht in Lösung ging, während ein anderer Theil als ein unlösliches Pulver zurückblieb. Der ungelöste Rückstand wurde abfiltrirt und zur Analyse noch zwei Mal mit Alkohol ausgekocht. Die Analyse stimmte auf das zu erwartenden Piazidierivat:

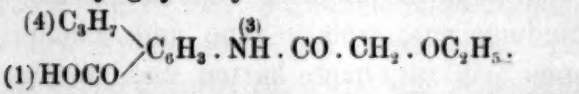
		Berechnet:	Gefunden:
C_{24}	288	65,75	66,01 %
H_{26}	26	5,94	6,49 „
N_2	28	6,39	6,47 „
O_6	96	21,92	—
	438	100,00	

Diese Verbindung ist in Wasser, Alkohol und sogar in kochendem Eisessig unlöslich und schmilzt erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung. In Alkalien wird sie leicht gelöst und beim Zusatze von Säuren wieder gefällt.

Aethylester. Die fein gepulverte Säure wurde in viel heissem Alkohol suspendirt, und dann trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Sobald die Säure vollständig in Lösung gegangen war, wurde die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, um noch vorhandene, unangegriffene Säure zu entfernen, und das dabei Ungelöste aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Aus heissem Alkohol, worin der Ester sehr leicht löslich war, krystallisirte er beim Erkalten in schönen, plattgedrückten, glänzenden Nadeln, mit schief abgeschnittenen Enden aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmilzt er bei 192°—193° und bildet beim Erstarren ein durchsichtiges, farbloses Glas.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{28}	336	68,02	67,69 %
H_{34}	34	6,88	7,10 „
N_2	28	5,67	—
O_6	96	19,43	—
	494	100,00	

m-Aethylglycolylamidocuminsäure:

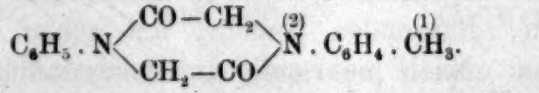


Wie vorher erwähnt entsteht, wenn man Chloracetamidocuminsäuremethylester mit Kali kocht und nach Verdampfen des Alkohols die wässerige Lösung des Rückstandes mit Salzsäure versetzt, eine Fällung, die beim Kochen mit Alkohol zum Theil gelöst wird, während das Piazinderivat ungelöst bleibt. Diese alkoholische Lösung wurde zur Trockne verdampft; eine zähe, amorphe Masse blieb zurück. Diese wurde von Kalilauge leicht aufgenommen und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Die Fällung, welche anfangs zähe und schmierig war, erstarrte nach einiger Zeit zu einem festen, amorphen Körper, welcher durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde. Die Analyse, die mit bei 100° getrocknetem Präparat ausgeführt wurde, ergab mit der obigen Formel stimmende Zahlen:

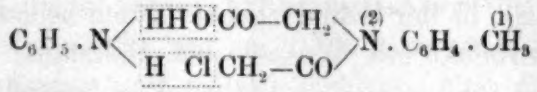
		Berechnet:	Gefunden:
C_{14}	168	63,40	63,00 %
H_{19}	19	7,17	7,37 „
N	14	5,28	5,50 „
O_4	64	24,15	—
	265	100,00	

Diese Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in vierseitigen Tafeln, die zuweilen kugelförmig gruppirt sind. Sie ist in absolutem Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht, in Wasser und Petroleumäther schwer löslich. In Alkalien löst sie sich leicht auf, und wird von Säuren amorph ausgefällt. Der Schmelzpunkt liegt bei 140°.

Phenyl-o-tolyldiacidihydropiazin:



Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung kann man aus Chloracet-o-tolylglycin und Anilin nach folgender Gleichung:



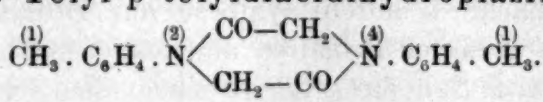
leicht bekommen.

1 Mol. Chloracet-o-tolylglycin und ein wenig mehr als 2 Mol. Anilin wurden im Schwefelsäurebade auf 160° erhitzt, wobei eine langsame Gasentwickelung in der geschmolzenen Masse begann, und Wassertropfen sich in den kälteren Theilen des Gefässes condensirten. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hatte, und das Produkt erkaltet war, erstarrte es zu einem braunen, durchsichtigen Glase. Beim Erwärmen mit Wasser und Salzsäure, die zugesetzt wurde, um das überschüssige Anilin wegzuschaffen, ging es leicht in einen festen, weissen, krystallinischen Körper über. Dieser wurde abfiltrirt, mit Wasser genau gewaschen und dann aus Alkohol, bis er den Schmelzpunkt 165°—166° zeigte, umkrystallisirt.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{17}	204	72,86	73,10 %
H_{16}	16	5,71	6,04 „
N_2	28	10,00	10,21 „
O_2	32	11,43	—
	280	100,00	

Der Körper ist in heissem Alkohol sehr leicht löslich, in kaltem schwerer, so dass er aus einer heissen Lösung in feinen, weissen Nadeln leicht krystallisirt. Auch in warmem Benzol löst er sich leicht, ist dagegen in Aether unlöslich. In reinem Zustande schmilzt er bei 165°—166°. Von überschüssiger, rauchender Salzsäure wird er ohne besondere Schwierigkeit gelöst, wird aber beim Verdünnen mit Wasser unverändert ausgefällt. Beim Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung fällt kein Chloroplatinat aus.

o-Tolyl-p-tolyldiacidihydropiazin:



Dieser Körper wurde in ganz derselben Weise, wie der vorige dargestellt. Beim Erhitzen von Chloracet-o-tolylglycin mit etwas mehr als der berechneten Menge p-Toluidin im Schwefelsäurebade trat schon bei 140° eine rasche Entwickelung von Wasserdampf ein, und gleichzeitig schieden sich auch feine

Krystallnadeln in der Schmelze aus. Nach beendeter Reaction wurde das Produkt mit Wasser und Salzsäure genau ausgewaschen, und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{18}	216	73,47	73,09 %
H_{18}	18	6,13	6,20 „
N_2	28	9,52	9,70 „
O_2	32	10,88	—
	294	100,00	

o-Tolyl-p-tolyldiacidihydropiazin ist auch in heissem Alkohol leicht löslich, doch etwas schwerer, als die vorige Verbindung; in kaltem Alkohol ist es schwer löslich. In Benzol wird es ziemlich leicht gelöst, ist dagegen in Aether unlöslich. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, weissen, verfilzten Nadeln, welche bei 179°—180° schmelzen.

(Schluss folgt.)

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XLII. Zur Kenntniss der Bromchinolinsulfonsäuren;

von

Ad. Claus.

Für die Darstellung von Bromchinolinsulfonsäuren, deren allein für Monobrom-monosulfonsäuren die Theorie nicht weniger als 42 isomere voraussehen lässt, wird man im Allgemeinen zunächst wesentlich von 4 verschiedenen Methoden ausgehen können: 1. durch Synthese aus Bromamidobenzolsulfonsäuren; 2. durch Bromiren der einfachen Chinolinsulfonsäuren; 3. durch Sulfoniren der Bromchinoline; 4. aus anderweitig substituirten Chinolinsulfonsäuren durch Ersetzen der zweiten Substituenten (wie Hydroxyl, Amid etc.) durch Brom.

Nach der ersten Methode, die natürlich nur zu solchen Bromsulfonsäuren führen kann, in denen Brom und Sulfongruppe beide benzolseitig im Chinolin gebunden sind, ist bis

jetzt nur eine: die o-Bromchinolin-ana-sulfonsäure, von Lellmann[1]) dargestellt worden. Ich habe analoge Synthesen unternehmen lassen und behalte mir vor, über dieselben bei Gelegenheit zu berichten.

Nach der zweiten Methode gelingt die Gewinnung von Bromchinolinsulfonsäuren, wie früher gezeigt[2]), nicht einfach durch Einwirkung von Brom auf die freien Sulfonsäuren oder ihre Salze in wässriger Lösung: denn dabei werden die Sulfongruppen durch Brom eliminirt! Vielmehr muss man die Sulfonsäureester mit Brom behandeln, um eine einfache Substitution von Wasserstoff durch Brom zu bewirken.[2]) — Ob die neuerdings im hiesigen Laboratorium vielfältig benutzte Erfahrung, dass die Bromirung aromatischer Sulfonsäuren ohne jede Abspaltung der Sulfongruppe gelingt, wenn man das Brom in Eisessiglösung auf die Lösung des Kaliumsalzes zur Einwirkung bringt, auch für diese Chinolinsulfonsäuren sich bewähren wird, darüber werden eben Versuche angestellt.

Nach der vierten Methode haben Posselt und ich bisher eine Bromchinolinsulfonsäure dargestellt, nämlich die o-Brom-ana-sulfonsäure durch Umsetzung mit Bromphosphor aus einer durch Sulfoniren des o-Oxychinolins erhaltenen Sulfonsäure, die wir eben durch diese Reaction als o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure nachgewiesen haben. (Siehe weiter unten.)

Nach der dritten Methode endlich, durch directes Sulfoniren der Bromchinoline, gelangt man wohl am leichtesten zu bestimmten Bromchinolinsulfonsäuren, und wenn man nur die als Hauptprodukte dabei entstehenden Verbindungen in Betracht zieht, dann sind auch die Beziehungen derselben im Allgemeinen ziemlich einfacher Natur. Soweit sich die Sulfonirung auf diejenigen Bromchinoline bezieht, welche das Bromatom am Benzolkern enthalten, gilt als Regel, dass ziemlich unabhängig von der bei der Reaction herrschenden Temperatur die Sulfongruppe vorwiegend an eine bestimmte (Ortho-, resp. Ana-) Stelle der Benzolseite tritt, während nur in untergeordneter Menge noch andere Sulfonsäuren

[1]) Ber. 20, 3086.
[2]) Claus u. Küttner: Ber. 19, 925.
[3]) Claus: Dies. Journ. [2] 37, 264.

entstehen, deren Beziehungen noch festgestellt werden müssen. Die Reactionsfähigkeit des Chinolins in Betreff der Vielseitigkeit der Sulfonirung je nach den Reactionsbedingungen ist in diesen Fällen (bei den $_b$Bromchinolinen)[1]) nicht mehr vorhanden.— Etwas anders scheint sich die Sache für das γ-Bromchinolin und das α-Bromchinolin zu stellen, doch müssen für die Aufklärung der darauf bezüglichen, nicht so einfachen Verhältnisse noch weitere Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Für die nähere Untersuchung dieser Säuren, namentlich für die Bestimmung der von den Sulfongruppen in den einzelnen Fällen eingenommenen Stellungen ist die, zuerst für o-Bromchinolin-a na-sulfonsäure von Lellmann[2]) aufgefundene Reduction durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure von besonderer Wichtigkeit. Es ist nämlich nicht nur, wie Lellmann meint, das orthoständige Bromatom in solchen Bromsulfonsäuren, welches bei dieser Reduction so leicht durch Wasserstoff ersetzt wird, sondern die gleiche Reaction gilt nach unseren Erfahrungen für die meisten, vielleicht für alle (?) Bromchinolinsulfonsäuren, und in allen Fällen wenigstens, in denen die Sulfongruppe an der Benzolseite des Chinolins sich gebunden befindet, erhielten wir auf diesem Wege entbromte Hydrochinolinsulfonsäuren. Wie die Eigenschaften der Hydrochinolin-ana-Sulfonsäure ganz charakteristische sind, so dass man diese Säure verhältnissmässig leicht an ihren Krystallformen, ihrem Schmelzpunkt etc. erkennen kann, so trifft das für die Hydrochinolin-p-sulfonsäure und die Hydrochinolin-o-sulfonsäure gleichfalls zu. Beide Verbindungen sind durch Reduction der einfachen Chinolinsulfonsäuren dargestellt und werden eben von Herrn Brennscheidt und Herrn Günther eingehend im hiesigen Laboratorium untersucht; mit der Hydrochinolin-m-sulfonsäure sind wir leider soweit noch nicht, da die Gewinnung der nöthigen Menge von Chinolin-m-sulfonsäure noch zu grosse Schwierigkeiten bietet.

Einstweilen gebe ich die folgende Uebersicht über die all-

[1]) Benzolseitig bromirte Chinoline. $_p$Bromchinoline = pyridinseitig bromirt.

[2]) Ber. 20, 3088.

gemeinsten äusseren Eigenschaften, wie sie zum Verständniss der weiter unten folgenden Ableitungen nöthig ist, und bemerke nur dazu, dass die Darstellung der Hydroverbindungen nicht immer und unter allen Umständen so ganz glatt geht, sondern dass für die Erzielung eines sicheren Resultates bestimmte Vorsichtsmassregeln beobachtet werden müssen.

1. Hydrochinolin-ana-sulfonsäure krystallisirt leicht und deutlich in grossen, messbaren, rhombischen Tafeln, oder monoklinen Blättchen; fängt erst bei 318° (uncorr.) an, unter Zersetzung zu schmelzen.

2. Hydrochinolin-o-sulfonsäure krystallisirt in zugespitzten Nadeln, die bis jetzt noch nicht messbar erhalten werden konnten, aber unter dem Mikroskop deutlich von den Formen der Isomeren verschieden und als characteristisch zu erkennen sind. Ihr Zersetzungspunkt ist 243° (uncorr.).

3. Hydrochinolin-p-sulfonsäure bildet sehr characteristische, glasglänzende, abgestumpfte Prismen des monosymmetrischen Systems.

Beobachtete Formen: (110) und (001).

Wasserhelle, nach (110) prismatische Kryställchen; sehr vollkommen spaltbar nach (001); Schiefe der Auslöschung auf (110) 26° gegen die Verticalaxe.

Gemessen: (110) : ($1\bar{1}0$) 64°, 0′.
(110) : (001) 85°, 38′.

Der Zersetzungspunkt liegt bei 277° (uncorr.).

XLIII. Sulfonsäuren des γ-Bromchinolins;

von

Ad. Claus und **W. Schmeisser.**

Von englischer Schwefelsäure oder Schwefelsäurehydrat wird das γ-Bromchinolin erst nach längerem Erhitzen auf 250°—300° sulfonirt. Es entsteht dabei nur ein Produkt, die unten beschriebene

γ-Bromchinolin-ana-sulfonsäure.

Leichter gelingt die Sulfonirung bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure (30%—40% SO_3 haltend). Schüttelt man Chinolin mit der 5 fachen Gewichtsmenge dieser Säure und erwärmt das Gemisch etwa 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, so ist die Sulfonirung vollständig und man erhält zwei Sulfonsäuren. Setzt man das Erwärmen auf dem Wasserbade länger fort, so nimmt die Menge der zweiten Sulfonsäure immer mehr ab, und man erhält schon nach 6—8 Stunden nur noch die eine, dieselbe γ-Brom-ana-sulfonsäure, die auch in hoher Temperatur von nichtrauchender Schwefelsäure gebildet wird.

Eine dritte Monosulfonsäure des γ-Bromchinolins konnte unter keinen Umständen erhalten werden.

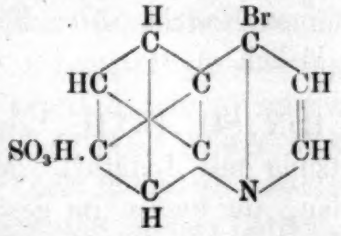
Giesst man nach beendigter Reaction — wir beschreiben den Fall, dass beide Säuren neben einander entstanden sind — die Sulfonirungsflüssigkeit in die genügende Menge Wasser, so krystallisiren nach kurzer Zeit beide Sulfonsäuren ziemlich vollständig aus. Unterscheiden sie sich schon für das blose Auge erkennbar durch ihre Form — die eine krystallisirt in Nadeln, die andere in Blättchen — so lassen sie sich auch sehr leicht trennen durch ihr Verhalten gegen Alkohol: Die Nadeln lösen sich sehr leicht in 96procent. Alkohol auf, die Blättchen sind darin auch beim Erwärmen fast unlöslich.

Um die Säuren in Betreff der Stellung der Sulfongruppen in ihnen zu definiren, wurden sie der Reduction unterworfen. Mit Natriumamalgam konnte ein Resultat nicht erhalten werden. (Auf diese Versuche komme ich bei einer andern Gelegenheit zurück.) Mit Zinn und Salzsäure aber lieferte die in Nadeln krystallisirte Säure in der unzweifelhaftesten Weise die Hydrochinolin-ana-sulfonsäure in den von Lellmann beschriebenen beiden Formen (die krystallographischen Bestimmungen wurden von Stuhlmann bis in's einzelnste bestätigt) mit dem Schmelzp., resp. Zersetzungsp. 318° (uncorr.).

Die in Blättchen krystallisirte Säure dagegen führte zu einer, weder mit der Hydrochinolin-p-, noch -o-Sulfonsäure übereinstimmenden Säure, die (bromfrei) in nur ganz undeutlichen Formen, vielleicht kleinen Blättchen, mit dem Schmelzpunkt 255° (uncorr.) erhalten werden konnte. Ob in

diesem Präparat, wie man allerdings zu vermuthen wohl (bis zu einem gewissen Grad) berechtigt sein dürfte, die sonst noch nicht dargestellte Hydrochinolin-m-sulfonsäure vorliegt, das wird die fortgesetzte Untersuchung, hoffe ich, in Bälde entscheiden. Mit der Annahme, dass diese zweite aus dem γ-Bromchinolin entstehende Sulfonsäure die Sulfongruppe in Metastellung gebunden enthalte, stimmt jedenfalls ihre geringe Beständigkeit beim Erwärmen mit Schwefelsäure und die Thatsache, dass sie nur beim Sulfoniren in niederer Temperatur entsteht, auf's beste überein; und wenn ja freilich auch noch Nichts gegen die Möglichkeit spricht, dass in ihr eine auch pyridinseitig sulfonirte γ-Bromchinolinsulfonsäure vorliegen kann, so möchten wir sie doch, eben um einen bestimmten Namen für sie zu haben, vorläufig als γ-Bromchinolin-m-sulfonsäure beschreiben. — Für die andere Säure ist die Struktur als γ-Bromchinolin-ana-sulfonsäure mit aller Sicherheit nachgewiesen.

γ-Bromchinolin-m-sulfonsäure:



ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus dieser Lösung, noch besser aus schwefelsäurehaltiger, in farblosen, rhombischen Täfelchen, die wasserfrei sind und keinen Schmelzpunkt haben, sondern, ohne Veränderung zu erleiden, auf 300° erhitzt werden können. Erst in höherer Temperatur erleidet die Säure Zersetzung. Sie ist in Aether etc. unlöslich und wird auch von heissem Alkohol kaum gelöst. Concentrirte Lösungen der Alkalien sind auch beim Kochen ohne Wirkung.

Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser, krystallisirt in farblosen, langen, in der Regel reisbesenartig gruppirten Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten.

Das Kaliumsalz bildet leichtlösliche, seideglänzende lange Nadeln, die 1 Mol. H_2O enthalten.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	5,23	5,21 %.

Das Calciumsalz: $(C_9H_5BrN.SO_3)_2.Ca + 4H_2O$, bildet blumenkohlartige, aus weissen Nadeln bestehende Aggregate, in Wasser leicht löslich.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	10,5	10,44 %

Das Baryumsalz: $(C_9H_5BrN.SO_3)_2.Ba + H_2O$, ist in Wasser ziemlich schwer löslich, krystallisirt in kleinen, weissen, sich zu einem Filz zusammenpressenden Nädelchen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	2,46	2,42 %
Ba	19,26 [1])	19,1 „ .

Das Kupfersalz: $(C_9H_5BrN.SO_3)_2.Cu + H_2O$, in heissem Wasser schwer löslich, fällt beim Erkalten als grünes, glitzerndes Krystallpulver.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	2,74	2,9 %.

Das Silbersalz krystallisirt in ziemlich beständigen, zu Büscheln vereinigten, feinen Nadeln ohne Krystallwasser, in kaltem Wasser schwer löslich.

Der Ester: $C_9H_5BrN.SO_2.OC_2H_5$, entsteht aus dem Silbersalz durch Umsetzung mit Jodäthyl. Man erhitzt, wie in allen ähnlichen Fällen, am besten im geschlossenen Rohr einen Tag lang auf 100°, und extrahirt dann mit Aether oder Chloroform. — Der Aethylester krystallisirt in kurzen, nadelförmigen Krystallen, die bei 100° (uncorr.) schmelzen, und durch Natronlauge, ebenso auch durch anhaltendes Kochen mit Wasser wieder zur Säure verseift werden.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	25,31	25,36 %
S	10,12	10,53 „ .

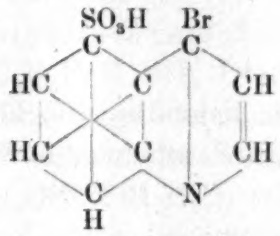
γ-Bromchinolin-m-sulfonchlorid: $C_9H_5BrN.SO_2.Cl$, krystallisirt aus Chloroform in farblosen Nadeln, aus Alkohol in schönen, glänzenden Blättchen. Beide Formen schmelzen bei 130° (uncorr.).

	Berechnet:	Gefunden:
Br+Cl	37,8	37,44 %.

[1]) Für das entwässerte Salz.

Das entsprechende Sulfamid, aus der Chloroformlösung des Chlorids durch Ammoniak dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, weissen, verfilzten Nadeln, die bei 213° (uncorr.) schmelzen, in Alkohol leicht, dagegen in Aether und Chloroform nur wenig löslich sind.

γ-Bromchinolin-ana-sulfonsäure:



ist durch ihre Löslichkeit in Alkohol ausgezeichnet und krystallisirt aus alkoholischer Lösung in sehr schönen, oft mehrere Centimeter langen, seideglänzenden Nadeln. Aus Wasser erhält man sie in 2 Formen, die leicht in einander übergehen und beide denselben Krystallwassergehalt von $1^1/_2\,H_2O$ haben. Lässt man eine heissgesättigte Lösung der Säure in Wasser durch Erkalten krystallisiren, so scheiden sich lange, dünne Nadeln aus; bleiben diese in der Mutterlauge stehen, so sind sie nach einiger Zeit theilweise verschwunden, und statt ihrer ist eine entsprechende Menge derber, grosser Prismen entstanden, und schliesslich sind alle Nadeln in diese Form übergegangen. Krystallisirt man die Prismen wieder aus heissgesättigter Lösung, so lassen sie wieder die Nadeln entstehen. Der Wassergehalt beider Formen ergab sich als der nämliche:

	Berechnet:		Gefunden:
$1^1/_2\,H_2O$	8,56	Nadeln	8,63 %
	—	Prismen	8,68 „.

In Aether ist diese Säure ebenfalls unlöslich; sie hat keinen Schmelzpunkt und wird erst beim Erhitzen über 300° zersetzt. Auch gegen Kochen mit Alkalilösungen ist sie beständig.

Das Kaliumsalz: $C_9H_5BrN.SO_3K + H_2O$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich, krystallisirt aber aus dieser Lösung in äusserst characteristischen, prachtvollen Formen.

Dieselben bilden nach der b-Axe gestreckte Tafeln von sechsseitigem Umriss. Wahrscheinlich gehören sie dem monosymmetrischen System an, doch konnten nur in der Orthodomenzone genaue Messungen erhalten werden:

$(101):(\bar{1}01) = 21^{\circ}\ 54'$,
$(101):(001) = 64^{\circ}\ 37'$,
$(001):(\bar{1}01) = 93^{\circ}\ 29'$.

Es wurden Krystalle von 2 Ctm. Länge und 1 Ctm. Breite erhalten.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	5,23	5,32 %.

Das Natriumsalz krystallisirt in kleinen, durchsichtigen Nadeln, die kein Wasser enthalten, in Wasser leicht löslich.

Das Calciumsalz: $(C_9H_5BrN.SO_3)_2.Ca + 7H_2O$, bildet feine, sich zum Filz zusammenlegende Nadeln, die sehr leicht löslich sind.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	17,02	16,78 %.

Das Baryumsalz: $(C_9H_5BrN.SO_3)_2.Ba + 3H_2O$, bildet kleine, weisse, warzenähnliche Aggregate von Nadeln, die leicht löslich in Wasser sind.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	7,05	7,07 %
Ba	19,26	19,12 „.

Das Kupfersalz: $(C_9H_5BrN.SO_3)_2.Cu + 7H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich, scheidet sich beim Concentriren der Lösung als krystallinische, grüne Masse aus, welche schon im Exsiccator ihr Wasser zum Theil verliert und zu einem farblosen Produkt zerfällt.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	16,48	16,26 %.

Das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt aber nicht, sondern fällt aus der concentrirten Lösung als schweres Pulver aus.

γ-Bromchinolin-ana-sulfonchlorid:

$$C_9H_5BrN.SO_2Cl,$$

krystallisirt aus Chloroform in kleinen Nadeln, aus Aether dagegen in grossen, meist gelb gefärbten, derben Prismen mit dem Schmelzpunkt 82° (uncorr.).

Das zugehörige Sulfamid bildet kleine, verfilzte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 255° (uncorr.) liegt.

Auch die γ-Bromchinolin-ana-sulfonsäure bildet bei der Umsetzung ihres Silbersalzes mit Halogenalkylen nicht Betaïne, sondern Ester; und überhaupt scheint durch den Eintritt eines Halogenatomes in die Chinolinsulfonsäuren die interessante Fähigkeit dieser Säuren, anstatt Ester Betaïne zu bilden, aufgehoben zu sein.

Der γ-Bromchinolin-ana-sulfonsäureäthylester:

$$C_9H_5BrN.SO_2.OC_2H_5,$$

bildet aus Aether durchsichtige Nadeln, welche bei 125° (uncorr.) schmelzen und durch anhaltendes Kochen mit Wasser wieder zur Säure verseift werden.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	25,31	25,25 %
S	10,12	10,47 „ .

In ihrem Verhalten gegen Brom zeigen die beiden beschriebenen γ-Bromchinolinsulfonsäuren eine sehr wesentliche Verschiedenheit. Während nämlich beim Eintragen von Brom in die wässerige Lösung der γ-Bromchinolin-m-sulfonsäure im Sonnenlicht schon in der Kälte die Umsetzung vor sich geht, tritt eine Reaction bei der ana-Sulfonsäure erst bei längerem Kochen ein. In Betreff des Endergebnisses stimmen beide Säuren wieder in sofern überein, als das Reactionsprodukt in beiden Fällen ein Tribromchinolin ist. Auf 1 Mol. Sulfonsäure müssen also zur Vollendung der Reaction 2 Mol. Brom kommen; und die zahlreichen, mit verschiedenen, geringeren Mengen Brom angestellten Versuche führten immer zu dem übereinstimmenden Ergebniss, dass stets dieselben Produkte in wechselnder Menge erhalten wurden, und dass eine dem entsprechende Menge der Ausgangssubstanz unverändert blieb. — Ohne auf das Nähere dieser interessanten Reactionen hier einzugehen, sei nur hervorgehoben, dass aus der γ-Bromchinolin-m-sulfonsäure ein

Tribromchinolin

erhalten wird, welches aus Aether in farblosen, glänzenden Prismen krystallisirt, deren Schmelzpunkt zu 171° (uncorr.)

bestimmt wurde. — In diesem Tribromchinolin scheint ein Bromatom leicht beweglich zu sein, also vielleicht in α-Stellung zu stehen; doch müssen erst noch die eben wieder aufgenommenen Untersuchungen weitere Auskunft darüber geben.

Aus der γ-Bromchinolin-ana-sulfonsäure dagegen entsteht ein neues

Tribromchinolin, welches in feinen, farblosen Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 300° (uncorr.) liegt.

XLIV. Sulfonsäuren des ana-Bromchinolins;

von

Ad. Claus und O. Würtz.

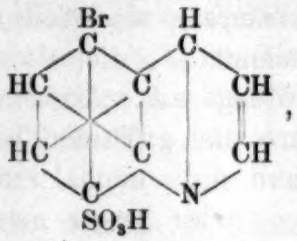
Auch das ana-Bromchinolin ist der Sulfonirung im Allgemeinen nicht leicht zugänglich. Von englischer Schwefelsäure, oder auch von reinem Hydrat wird es überhaupt erst bei sehr hoher Temperatur angegriffen, und selbst mit rauchender Schwefelsäure muss immerhin längere Zeit erhitzt werden, um eine annähernd befriedigende Sulfonirung zu erzielen. Nach vielen Versuchen fanden wir es am besten, ein Gemisch von 1 Gew.-Th. Bromchinolin mit 5 Gew.-Th. rauchender Schwefelsäure (etwa 30 % SO_3) in einem mit eingeschliffenem Rohr versehenen Kölbchen 6–8 Stunden in einem Oelbade zu erhitzen, dessen Temperatur auf etwa 130°—140° erhalten wird. — Unter diesen Umständen erhält man in mässiger Ausbeute zwei Monosulfonsäuren, die eine in vorwiegender, die andere in recht geringer Menge. Erhitzt man schärfer, so entsteht zugleich Disulfonsäure, und dann ist die Isolirung der Säuren mit grösseren Schwierigkeiten verknüpft; erhitzt man aber nur kurze Zeit und auf niedrigere Temperatur, dann sind die Ausbeuten an Sulfonirungsprodukt gar zu gering, freilich erhält man dann relativ eine etwas bessere Ausbeute an der sonst nur sehr spärlich entstehenden zweiten Monosulfonsäure.

Giesst man nach beendigter Reaction die Sulfonirungs-

masse in die nöthige Menge Wasser, so krystallisirt nach einiger Zeit die eine Säure — sie ist als ana-Bromchinolin-o-sulfonsäure bestimmt —, die als Hauptprodukt entsteht, in reichlicher Menge aus. Aus der Mutterlauge entfernt man die Schwefelsäure zum grössten Theil mit Bleiglätte oder Baryt, und kann dann noch einmal eine Krystallisation derselben Säure erhalten; oder besser man führt sogleich Alles in Baryumverbindungen über und bringt das heisse wässrige Filtrat zum Krystallisiren. Zuerst krystallisirt dann das schwerer lösliche Baryumsalz der noch in Lösung gewesenen ana-Bromchinolin-o-sulfonsäure heraus, und erst nach weiterem Concentriren der Mutterlauge folgt das bedeutend leichter lösliche Salz der zweiten Sulfonsäure.

Was die Stellung der Sulfongruppen in den beiden neuen Säuren anbetrifft, so haben wir zu deren Bestimmung die Reduction zu den entsprechenden Hydrochinolinsulfonsäuren mit beiden ausgeführt. Während es nur, wie schon oben erwähnt, auf diesem Wege gelungen ist, für die in vorwiegender Menge entstehende Sulfonsäure die Orthoständigkeit der Sulfongruppe mit der vollsten Sicherheit nachzuweisen, denn wir erhielten aus ihr in entsprechender Menge die Hydrochinolin-o-sulfonsäure mit allen ihren characteristischen Eigenschaften; haben die Versuche mit der zweiten Säure bislang leider nicht mit der gleichen Sicherheit zu einem definitiven Ergebniss geführt. Allerdings haben sich bei den Versuchen geringe Mengen einer entbromten Säure erhalten lassen, die ihren Eigenschaften nach (Schmp. 171°) wohl als Hydrochinolin-p-sulfonsäure anzusprechen wäre, allein wir haben diese Säure doch nicht in der nöthigen Menge in Händen gehabt, um sie ganz zweifelsohne mit allen ihren Eigenschaften isoliren zu können. Und das rührt offenbar nicht allein davon her, dass die von uns zu diesen Versuchen verwendeten Mengen der Bromsulfonsäure an und für sich zu geringe gewesen wären, sondern das führt sich wesentlich auch darauf zurück, dass die Reduction mit Zinn und Salzsäure in diesem Fall keinen ganz glatten Verlauf zu nehmen scheint: kurz wenn wir die zweite Säure auch im Folgenden vorläufig als ana-Bromchinolin-p-sulfonsäure beschreiben, so ist diese Bezeichnung doch nur unter Vorbehalt gewählt.

ana-Bromchinolin-o-sulfonsäure:



krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln oder Säulen, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind, aber von kaltem, namentlich von schwefelsäurehaltigem Wasser, wie auch von Alkohol nur sehr wenig gelöst werden. — Die Krystalle enthalten 2 Mol. Wasser, welches sie beim Erhitzen auf 120° vollkommen abgeben.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	11,1	11,4 %.

Die entwässerte Säure kann, ohne verändert zu werden, bis auf 300° erhitzt werden; erst bei höherer Temperatur erleidet sie Zersetzung, jedoch ohne vorher zu schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	27,8	28,0 %
S	11,1	10,9 „.

Das Natriumsalz: $C_9H_5BrN.SO_3Na + 2H_2O$, bildet farblose, seideglänzende Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	10,4	10,62 %
Na	6,6	6,54 „.

Das Kaliumsalz: $C_9H_5BrN.SO_3K + 2H_2O$, krystallisirt gleichfalls in weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	9,94	9,65 %.

Das Calciumsalz: $(C_9H_5BrN.SO_3)_2.Ca + 4H_5O$, bildet schöne, glänzende Nadeln, die sich in heissem Wasser leicht lösen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	10,5	10,31 %
Ca	5,8	5,4 „.

Das Baryumsalz: $(C_9H_5BrN.SO_3)_2.Ba + 3H_2O$, krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln, die auch in warmem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	7,05	7,2 %
Ba	17,8	18,1 „.

Das Kupfersalz: $(C_9H_5BrN.SO_3)_2.Cu + 5H_2O$, bildet glänzende, grüne Säulchen und Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	12,3	12,6 %
Cu	8,6	8,5 „.

Das Silbersalz: $C_9H_5BrN.SO_3Ag$, bildet kleine, weisse Blättchen, die in Wasser ziemlich löslich sind; enthält kein Krystallwasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	27,3	27,5 %.

Das Bleisalz fällt als ein gelblichweisses, voluminöses Pulver, welches in Wasser sehr schwer löslich ist.

Das ana-Bromchinolin-o-sulfonchlorid:

$$C_9H_5BrN.SO_2Cl,$$

krystallisirt aus Aether in kleinen, farblosen Prismen, welche bei 125° (uncorr.) schmelzen; aus alkoholischer Lösung bildet es Blättchen desselben Schmelzpunktes. — Eine Halogenbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Berechnet:	Gefunden:
Br+Cl	37,7	38,0 %.

Das entsprechende Sulfamid bildet kleine Nädelchen, die bei 205° (uncorr.) schmelzen und in Alkohol, sowie in Aether leicht, in Wasser nur schwer löslich sind.

Den Aethylester: $S_9H_5BrN.SO_2.OC_2H_5$, erhält man durch Umsetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl und Ausziehen der Reactionsmasse mit Aether. Er hinterbleibt aus dieser Lösung in Form kleiner, gelber Krystalle, die bei 110° (uncorr.)

schmelzen und durch anhaltendes Kochen mit Wasser wieder zur Säure verseift werden.

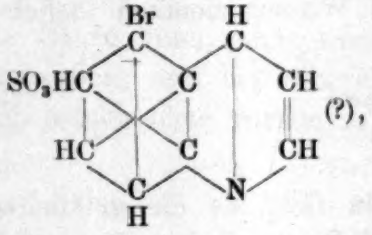
	Berechnet:	Gefunden:
Br	25,3	25,47 %
S	10,12	10,5 „ .

Die ana-Bromchinolin-o-sulfonsäure erleidet in ihrer wässrigen Lösung durch Brom unter der Einwirkung des Sonnenlichtes schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen Zersetzung. Unter Abscheidung von Schwefelsäure wird ein

Tribromchinolin von niedrigem Schmelzpunkt gebildet, dessen Untersuchung noch nicht beendigt ist.

---

ana-Bromchinolin-p-sulfonsäure:



entsteht, wie es scheint, nur beim Sulfoniren in niederer Temperatur und scheint bei fortgesetztem Erhitzen der Sulfonirungsgemische allmählich aus diesen zu verschwinden. Sie ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in kleinen, glänzenden, farblosen Nadeln, die krystallwasserfrei sind.

Das Natriumsalz: $C_9H_5BrN.SO_3Na + H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in gut ausgebildeten, farblosen, glänzenden Nadeln.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	5,43	5,53 %
Na	7,01	7,43 „ .

Das Calciumsalz: $(C_9H_5BrN.SO_3)_2.Ca + 7H_2O$, bildet kleine, glänzende Nadeln, die in heissem Wasser sehr, in kaltem Wasser weniger leicht löslich sind.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	17,0	16,93 %.

Das Baryumsalz: $(C_9H_5BrN.SO_3)_2.Ba + 2H_2O$, zeichnet sich vor dem entsprechenden Salz der o-Sulfonsäure durch seine grössere Löslichkeit in Wasser aus; es krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	4,8	4,9 %
Ba	19,2 [1])	18,93 „

Das ana-Bromchinolin-p-sulfonchlorid:

$$C_9H_5BrN.SO_2.Cl,$$

bildet aus ätherischer Lösung kleine, farblose Kryställchen, deren Schmelzpunkt bei 95° (uncorr.) liegt.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	11,5	11,3 %.

Das entsprechende Sulfamid, aus dem Chlorid durch Zersetzung der ätherischen Lösung mit Ammoniak dargestellt, hinterblieb aus dem Aether in kleinen, schwachgelblichen Kryställchen mit dem Schmelzpunkt 195° (uncorr.).

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,6	9,13 %.

Der ana-Bromchinolin-p-sulfonsäure-Aethylester:

$$C_9H_5BrN.SO_2.OC_2H_5,$$

aus dem Silbersalz durch Umsetzen mit Jodäthyl dargestellt, krystallisirt in gelblich gefärbten Blättchen, deren Schmelzpunkt zu 130° (uncorr.) bestimmt wurde.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	25,3	25,51 %
S	10,12	10,53 „.

Brom wirkt auf die wässrige Lösung der ana-Bromchinolin-p-sulfonsäure auch im directen Sonnenlicht in der Kälte so gut wie gar nicht ein. Beim Erwärmen dagegen wird unter Abscheidung von Schwefelsäure

ein Tribromchinolin vom Schmelzpunkt 248° (uncorr.), welches von dem, aus der o-Sulfonsäure entstehenden, Isomeren

[1]) Auf wasserfreies Salz berechnet.

ganz verschieden ist. Die eingehende Untersuchung auch dieses Tribromchinolins wird fortgesetzt.

Im Anschluss an die vorstehende Beschreibung der Sulfonsäuren des ana-Bromchinolins sei die vorläufige Mittheilung gestattet, dass auch Untersuchungen über die Sulfonirung des m-Bromchinolins schon seit längerer Zeit im Gange sind. Herr Gotendorf, welcher sich mit diesen Studien beschäftigt, ist dabei zu ähnlichen Resultaten gelangt: Man erhält beim Sulfoniren nach bestimmter Vorschrift zwei Monosulfonsäuren, von denen die Eine, welche in vorwiegender Menge gebildet wird, mit aller Sicherheit durch ihre Reduction zu Hydrochinolin-o-sulfonsäure als die

m-Bromchinolin-o-sulfonsäure

festgestellt ist; während die zweite Sulfonsäure, die auch immer nur in kleinen Mengen erhalten werden kann, ihrer Structurbestimmung auf dem Wege der Reduction ähnliche Schwierigkeiten, wie oben erwähnt, entgegensetzt.

XLV. Ueber p-Bromchinolin-o-sulfonsäure und ana-Nitro-p-bromchinolin;

von

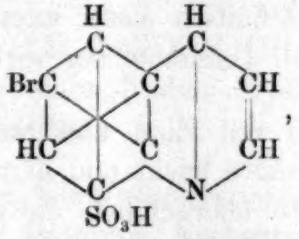
Ad. Claus und **G. Zuschlag.**

Nach den Untersuchungen von La Coste[1]) entstehen bei der Sulfonirung des p-Bromchinolins mehrere Sulfonsäuren, die von La Coste im Allgemeinen untersucht und beschrieben, aber ihrer Constitution nach nicht definirt sind. Wir sind bei unseren Sulfonirungsversuchen allerdings etwas anders verfahren, als La Coste, indem wir das reine, synthetisch aus reinem p-Bromanilin dargestellte p-Bromchinolin mit rauchender Schwefelsäure (von 30% SO_3) einige Zeit auf 120°—125° erhitzten — haben aber immer nur eine Sulfonsäure erhalten, die in ihrem Verhalten zum Theil mit den beiden

[1]) Ber. 15, 1912.

von La Coste beschriebenen Säuren, zum Theil mit keiner derselben übereinstimmt. Uebrigens scheint die Säure selbst, ebenso wie ihre Salze, je nach Umständen in verschieden erscheinenden Formen, auch mit verschiedenem Wassergehalt aus übersättigten Lösungen krystallisiren zu können, so dass wir selbst im Anfang beim fractionirten Umkrystallisiren des Kaliumsalzes mehrere isomere Säuren unter Händen zu haben glaubten, bis wir bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure aber aus diesen scheinbar verschiedenen Salzen stets dieselbe Hydrochinolin-o-sulfonsäure erhielten! — Immerhin jedoch können wir die Frage noch nicht als ganz definitiv abgeschlossen erklären und behalten uns noch eingehendere Versuche darüber vor, ob es nicht gelingt, bei niederer Temperatur eine zweite, etwa die ana-Sulfonsäure zu erhalten. Bis jetzt haben darauf gerichtete Versuche wohl deshalb noch zu keinem entscheidenden Resultat geführt, weil die Ausbeuten gar zu geringe waren.

Die p-Bromchinolin-o-sulfonsäure:



ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser leichter löslich und krystallisirt aus letzterem in schönen, glänzenden, weissen Nadeln und Säulchen, die kein Krystallwasser enthalten und bei 350° noch nicht schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	27,7	27,35 %
S	11,1	10,68 „.

Das Kaliumsalz: $C_9H_5BrN.SO_3K + H_2O$, ist in kaltem Wasser recht schwer, in heissem Wasser leichter löslich und krystallisirt in länglichen, tafelförmigen Krystallen, oder auch, wie es scheint, aus übersättigter Lösung, in kleinen glänzenden Nadeln.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	5,24	5,3 %.

Das Silbersalz krystallisirt in glänzenden, schönen Nadeln, die in heissem Wasser löslich sind und kein Krystallwasser enthalten.

Der Aethylester: $C_9H_5BrN.SO_2.OC_2H_5$, entsteht durch Umsetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl; er krystallisirt aus ätherischer Lösung in schönen, seideglänzenden, farblosen, langen Nadeln, deren Schmelzp. bei 139° (uncorr.) liegt. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser, schneller durch Kali wird er zur Säure verseift.

Brom wirkt auf die wässrige Lösung der p-Bromchinolin-o-sulfonsäure in der Kälte auch bei directem Sonnenlicht nur wenig ein, leicht und vollständig aber bei 1—2stündigem Kochen; und zwar wird immer ein Tribromchinolin — auch bei Anwendung von weniger, als 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Sulfonsäure, indem dann ein entsprechender Theil der letzteren unangegriffen bleibt — gebildet.

Dieses Tribromchinolin krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, deren Schmelzp. zu 185° (uncorr.) bestimmt wurde. Die nähere Definition dieser interessanten Verbindung bleibt der fortgesetzten Untersuchung vorbehalten.

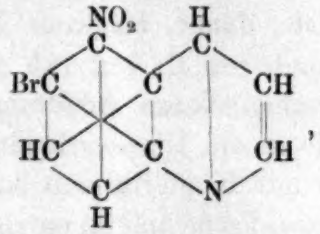
Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird die p-Bromchinolin-o-sulfonsäure leicht und glatt in die Hydrochinolin-o-sulfonsäure übergeführt, die mit allen charakteristischen Eigenschaften, Schmelzp. 243° etc., erhalten wurde.

Durch Einwirkung eines Nitrirungsgemisches auf p-Bromchinolin entsteht, wie gleichfalls von La Coste[1]) schon früher nachgewiesen ist, ein Nitrobromchinolin, für welches die Stellung, die die neueingetretene Nitrogruppe eingenommen hat, bisher noch nicht bekannt ist. Wir haben diesen Stellungsnachweis durch Ueberführung über die Amidobromverbindung in das entsprechende Dibromchinolin geliefert, und da wir als letzteres ana-p-Dibromchinolin constatirten, die Verbindung als:

---

[1]) Ber. 15, 1918.

ana-Nitro-p-bromchinolin:



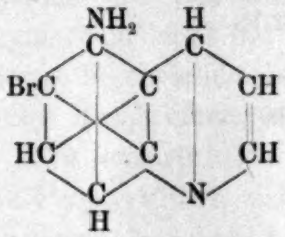
definirt. Dasselbe bildet im reinen Zustand grosse, glänzende, farblose Nadeln, deren Schmelzp. 130°[1]) (uncorr.) ist. Es besitzt noch schwach basische Eigenschaften und vermag z. B. aus seiner Auflösung in überschüssiger concentrirter Salzsäure ein salzsaures Salz in wohlausgebildeten Krystallen zu bilden, das allerdings beim Zusammenkommen mit Wasser sofort dissociirt. — Das Platindoppelsalz kann ebenfalls unter geeigneten Umständen in gelben Krystallen erhalten werden.

Auch mit Jodmethyl vereinigt sich das ana-Nitro-p-bromchinolin beim 2—3stündigen Erhitzen im geschlossenen Rohr 130°—140° zu einem

Jodmethylat: $C_9H_5Br(NO_2)N.CH_3J$, welches in langen, rothen, charakteristischen Nadeln krystallisirt und bei 265° unter Zersetzung schmilzt.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das ana-Nitro-p-bromchinolin in guter Ausbeute Pyridindicarbonsäure (sogen. Chinolinsäure), und damit ist vor Allem der Nachweis geliefert, dass beim Nitriren des p-Bromchinolins die Nitrogruppe an der Benzolseite, und nicht im Pyridinrest für Wasserstoff eingetreten ist.

Das ana-Amido-p-Bromchinolin:



[1]) Die Angabe La Coste's (133°) beruht wohl auf einer Verwechslung mit dem von ihm aus γ-Bromchinolin erhaltenen Nitroprodukt (vergl. dies. Journ. [2] **39**, 302).

ist auch schon von La Coste[1]) dargestellt, und bildet lange, farblose, seideglänzende, dünne, biegsame Nadeln, die bei 160° (uncorr.) schmelzen.

Durch Ueberführung dieser Amidoverbindung nach der gewöhnlichen Methode in die Diazoverbindung und durch Umsetzung der letzteren mit Kupferbromür haben wir, wie schon erwähnt, das dem Nitro-p-bromchinolin entsprechende Dibromchinolin dargestellt. Dieses zeigte sich in allen Eigenschaften auf das treffendste übereinstimmend mit dem neulich[2]) beschriebenen, bei 124° schmelzenden ana-p-Dibromchinolin, welches einerseits von Claus und Geisler synthetisch aus 3. 4. Dibromanilin, andererseits von Claus und Vis aus dem ana-Bromchinolin durch Nitriren und Ersetzen der Nitrogruppe durch Brom dargestellt worden ist. Und damit ist denn wohl einwandsfrei der Stellungsnachweis für die Nitrogruppe als anaständig geliefert.

Es ist dieses Resultat der Thatsache gegenüber, dass nach dem ersten Theil unserer Untersuchungen die Sulfonirung des p-Bromchinolins vorwiegend oder ausschliesslich in der Orthostellung vor sich geht, immerhin als bemerkenswerth hervorzuheben. Eine Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch findet man wohl in der Erwägung, dass die Sulfonirung des p-Bromchinolins nur schwierig und nur unter Erhitzen erfolgt, wenn man bedenkt, dass beim Sulfoniren des einfachen Chinolins mit steigender Temperatur die Sulfongruppe aus der Anastellung in die Orthostellung gedrängt wird, und dass nach allen von uns neuerdings gemachten Erfahrungen bei der weiteren Substitution bromirter Chinoline der orientirende Einfluss der Bromatome evident hinter die Orientirung der neu eintretenden Substituenten durch das Chinolinstickstoffatom zurücktritt.

---

[1]) A. a. O. S. 1920.

[2]) Dies. Journ. [2] 40, 381.

XLVI. Ueber die durch Kali aus den Halogenalkylaten des Papaverins entstehenden Basen;

von

Ad. Claus.

Das am 26. September ausgegebene diesjährige Augustheft der Wiener chem. Monatshefte bringt S. 773 über den in der Ueberschrift bezeichneten Gegenstand eine Veröffentlichung, welche so auffallende Behauptungen und so curiose Angriffe gegen mich und einige meiner Schüler enthält, dass ich dieselben nicht wohl ohne Berichtigungen übergehen kann! Um jedoch diese nothwendigen Berichtigungen, soweit nur irgend thunlich, rein sachlich zu halten, scheint es mir am geeignetsten, zunächst eine kurze ganz objective Zusammenstellung der vorliegenden Thatsachen vorauszuschicken, und diesen sodann die von Goldschmiedt in seiner oben bezeichneten Publication gethanen Behauptungen gegenüberzustellen. Es wird, so denke ich, ausser dieser einfachen Gegenüberstellung keiner eingehenderen Kritik weiter bedürfen, um die Wahrheit mit Sicherheit erkennen zu lassen!

In Fortsetzung meiner früheren Arbeiten über die Chinaalkaloïde, das Chinolin etc. hatte ich im Jahre 1885[1]) in Gemeinschaft mit Ritzefeld eine Untersuchung über Narcëin und daran direct anschliessend[2]) gemeinschaftlich mit Hüetlin eine solche über Papaverin veröffentlicht. Nachdem in der ersteren ziemlich ausführlich die durch Einwirkung von Kali aus den Halogenalkylaten des Narcëins entstehenden Basen (Methylnarcëin, Benzylnarcëin) und die für ihre Charakterisirung wichtigen Reactionen beschrieben sind, wird in der zweiten Abhandlung, nach kurzer Beschreibung einiger Halogenalkylate des Papaverins, S. 1579 ausdrücklich hervorgehoben, dass diese Derivate des Papaverins sich gegen Kali ebenso verhalten, wie die entsprechenden Alkylate der Chinaalkaloïde und des Narcëins. Der Wortlaut dieser unserer

[1]) Ber. 18, 1569. [2]) Das. S. 1576.

Angabe, der für die Beurtheilung von Goldschmiedt's Auslegungsweise (s. w. u.) Bedeutung hat, ist folgender:

„Auch die Halogenalkyladditionsprodukte des Papaverins erleiden bei anhaltendem Kochen mit Kali- oder Natronlauge Zersetzung in dem Sinne, dass Halogenwasserstoff abgespalten, und eine neue tertiäre alkylirte Base erhalten wird. Der Verlauf der Reaction ist genau so, wie er früher für die Zersetzung der entsprechenden Derivate der Chinaalkaloïde und in der vorhergehenden Abhandlung für die Derivate des Narceïns beschrieben ist. Hr. Hüetlin ist mit der genaueren Untersuchung dieser alkylirten Papaverine soeben noch beschäftigt, doch sei schon hier hervorgehoben, dass deren Derivate sich von den isomeren additionellen Abkömmlingen des Papaverins, sowie von den aus den Ammoniumoxydhydraten dargestellten Derivaten (die natürlich mit den letzteren identisch sind) ganz wesentlich und scharf unterscheiden. Ihre Salze nämlich, die sämmtlich in Wasser leicht löslich sind, können nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden; sie werden durch verdünntes Ammoniak sofort unter Abscheidung der Base zerlegt und liefern Platinsalze, die durchweg Krystallwasser zu enthalten scheinen."

Einige Zeit später erschien eine Abhandlung Goldschmiedt's[1]), in welcher nachgewiesen wurde, dass die Zusammensetzung des reinen Papaverins nicht, wie man damals ziemlich allgemein annahm, der Formel $C_{21}H_{21}NO_4$, sondern der ursprünglich und zuerst von Merck aufgestellten Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ entspricht, und dass man die, der ersteren Zusammensetzung etwa entsprechenden, Präparate des Handels durch Reinigen über das Oxalat leicht auf die richtige Zusammensetzung bringen kann. Sobald wir von dieser interessanten Beobachtung Goldschmiedt's Kenntniss bekamen, unterwarfen wir natürlich sofort unser Papaverin — welches ebenfalls von Merck bezogen war, und theils direct, theils nach der Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzp. 146°—147° (uncorr.), sowie bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{21}H_{21}NO_4$ zeigte, auch durch weiteres fractionirtes Umkrystallisiren aus Alkohol in keiner der letzteren Eigen-

[1]) Wien. Mon. 6, 667.

schaften veränderlich war — der Reinigung nach Goldschmiedt's Angaben mittelst des Oxalates, und fanden dieselben vollständig bestätigt. Auch unser Papaverin zeigte nach dieser Reinigung die Zusammensetzung mit 20 Kohlenstoffatomen im Molekül, ohne dass es uns, bei einem besonders zu diesem Zweck mit einer grösseren Menge der käuflichen Base angestellten Versuch, gelang, eine bestimmte Substanz aufzufinden, deren Entfernung als der Grund für die Aenderung in der Zusammensetzung unserer Base anzusehen wäre. Selbstverständlich wurde in der Dissertation Dr. Hüetlin's, die übrigens schon lange vorher, ehe wir diese Versuche beendet hatten, zum Druck kam, die Formel mit 21 C-Atomen für das Papaverin beibehalten, da alle von Hüetlin in derselben beschriebenen Präparate, wie die zahlreichen Analysen zur Evidenz zeigen, in der That dieser Zusammensetzung entsprechen. Später haben wir dann bei Wiederholung unserer Untersuchung mit über das Oxalat gereinigtem Papaverin gefunden, dass, — ebenso wie für das Papaverin selbst mit der Aenderung seiner Zusammensetzung von C_{21} zu C_{20} keine wesentliche Veränderung im chemischen Verhalten, ja nicht einmal im Schmelzpunkt eine nennenswerthe Aenderung verbunden ist, — so auch die mit dieser Base erhaltenen Derivate, vielleicht abgesehen von ganz untergeordneten Differenzen im Schmelzpunkt etc., mit unseren früheren Angaben, namentlich was das chemische Verhalten anbetrifft, vollkommen übereinstimmen. Wir hatten daher zunächst wenigstens, wie schon früher gesagt, keinen Grund auf den Gegenstand zurückznkommen.

Im Jahre 1888 aber erschien dann eine Abhandlung in den Wiener Monatsheften[1]), in welcher die Einwirkung von Kali auf die Halogenalkyladditionsprodukte des Papaverins wie etwas ganz Neues beschrieben wurde. Der Verfasser, Herr Stransky, der, wie er selbst angiebt, seine Versuche nach der von mir und Ritzefeld bei der Narcëinreaction ausführlich gegebenen Vorschrift — also ganz ebenso wie Hüetlin und ich auch — ausgeführt hat, kommt, auf

[1]) Wien. Mon. 9, 751.

Grund seiner Analysen, zu dem auch für ihn „eigenthümlichen“ Resultat, dass die aus dem Bromäthylat und dem Chlorbenzylat entstehenden Basen Diammoniumoxyde seien, dass die aus dem Jodmethylat entstehende Base dagegen ein Ammoniumhydroxyd sei. Diese Basen beschreibt er — theilweise in Uebereinstimmung mit unserem Befund — als in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Im Gegensatz zu unseren Angaben aber hebt Stransky hervor, dass diese Basen mit den entsprechenden Säuren wieder die ursprünglichen Halogenalkylate des Papaverins liefern. Erst am Schluss seines Aufsatzes[1]) sieht sich Stransky zu einem sehr nebensächlichen Citat unserer Arbeit veranlasst, indem er, offenbar unsere Mittheilung missverstehend, sagt: „Claus und Hüetlin erwähnen beiläufig (!), dass sich bei anhaltendem Kochen mit Kali . . . etc.“! Dass wir die Kalireaction nicht beiläufig erwähnen, sondern dass sie für uns die Hauptsache ist, das wird für Jeden, in diesem Theil der chemischen Literatur bewanderten, ausser Zweifel sein! Uebrigens betont Stransky hier am Schluss noch einmal ausdrücklich, dass die Platindoppelsalze seiner bei gleicher Behandlung erhaltenen Basen wasserfrei seien.

Diese Abhandlung Stransky's kam mir erst im October[2]) vorigen Jahres zur Kenntniss, und da es mir um eine rasche Antwort auf die schon vom Juli datirte Publication zu thun war, so fügte ich der zur Einsendung an die Redaction dieses Journals fertiggestellten Abhandlung von Edinger und mir über das Isochinolin den folgenden Anhang[3]), den ich im Wortlaut wiedergebe, an:

„Nur in Betreff des Papaverins muss schon hier erwähnt

[1]) Wien. Mon. 9, 761.

[2]) Die Augustheft der Wien. Monatsh. kommen uns hier in der Regel erst so spät — in diesem Jahre z. B. erst am 23. October — durch den Buchhandel zu. Da in den Augustheften meist Abhandlungen stehen, die schon vom Juli datirt sind, so ist bei Reclamationen, sei es wegen Citationen, sei es wegen Prioritätsansprüchen darauf Rücksicht zu nehmen, dass das Augustheft z. B. nicht im August, sondern erst Ende September (in diesem Jahr 26. September) ausgegeben und noch mehrere Wochen später erst uns in Deutschland zugänglich wird.

[3]) Dies. Journ. [2] 38, 495.

werden, dass die neueren Angaben von Stransky, welcher in den „Wiener Monatsheften“ eine Wiederholung der von mir und Hüetlin früher vorgenommenen Untersuchungen, aber mit wesentlich anderer Auslegung der Resultate veröffentlicht, geradezu unverständlich sind. Wie bekannt, hatten Hüetlin und ich unsere Versuche über das Papaverin damals mit einem Material ausgeführt, von dem Goldschmiedt einige Zeit später nachwies, dass es nicht das ganz reine Alkaloïd repräsentirt: Selbstverständlich haben wir danach mit dem nach Goldschmiedt's Vorschrift gereinigten Papaverin (Schmelzp. 147° uncorr.) unsere Versuche wiederholt. Da wir aber dabei, abgesehen von kleinen Differenzen im Schmelzpunkt etc., keine wesentlichen Unterschiede unseren früheren Angaben gegenüber gefunden haben, so schien uns ein wiederholtes Zurückkommen auf dieselben unnöthig.“

„Der Notiz Stransky's gegenüber aber erscheint es uns jetzt, um Missverständnissen vorzubeugen, geboten, ausdrücklich zu erklären, dass auch die Halogenalkyladditionsprodukte des reinen Papaverins sich genau so verhalten, wie wir es früher beschrieben haben, und wie es der oben für das Isochinolin gegebenen Darstellung entspricht.“

„Das Papaverinmethyljodid: $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3J$ krystallisirt in kleinen gelben Blättchen, welche nach Verlust ihres Krystallwassers[1]) bei 193°—195° uncorr. schmelzen. Dieselben geben mit Silberoxyd eine in Wasser lösliche Base, welche ein kohlensaures Salz bildet, und deren andere Salze mit den entsprechenden Methylhalogenadditionsprodukten des Papaverins identisch sind. Vor allen Dingen gilt dies für das Platindoppelsalz, welches kleine gelbe Krystalle bildet, die unverändert aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden können und wasserfrei sind. Mit Kali dagegen liefert das Papaverinjodmethylat eine in kaltem Wasser kaum lösliche, in Aether dagegen ziemlich leicht lösliche Base, die kein kohlensaures Salz bildet, deren Salze mit den entsprechenden Additionsprodukten des Papaverins zwar gleich zusammengesetzt, aber nicht identisch sind, deren Platindoppelsalz nicht krystallinisch, mit Wasser nicht ohne Zersetzung zu kochen ist und 1 Mol. Krystallwasser enthält.“

[1]) „Gefunden 19,8% (auf 130° erhitzt): berechnet für $7H_2O$ 20,7%.“

„Bei den früheren Analysen wurden gefunden:

H_2O: 1,77 % 1,51 % 1,97 %,

während die Formel $(C_{21}H_{20}NO_4, C_2H_5.HCl)_2PtCl_4 + 1H_2O$ 1,50 % verlangt.“ [1])

„Bei einem neuen aus reinem Papaverin dargestellten Präparat wurden 1,56 % Wasser gefunden, während sich auf die Formel:

$(C_{20}H_{20}NO_4, CH_3.HCl)_2PtCl_4 + 1H_2O$ 1,58 % H_2O

berechnen.“

Wie man sieht, ist dieser Nachtrag über das Papaverin von mir und Hüetlin, und gehört nicht direct zu der Arbeit von Edinger und mir. Da jedoch unsere Untersuchung über das Isochinolin [2]) ergeben hat, dass diese Base in Betreff des Verhaltens ihrer Halogenalkylate gegen Kali dem Papaverin vollkommen analog ist, so fügte sich unsere Notiz über das Papaverin, die ich auf andere Weise nicht so schnell hätte zum Abdruck bringen können, hier als Anhang gewissermassen naturgemäss an. Leider ist durch eine Verwechselung

---

[1]) Beiträge zur Kenntniss des Papaverins. Inaug.-Diss. Freiburg 1886, S. 58.

[2]) Goldschmiedt hat S. 773 Anm. 3, Edinger und mir vorgeworfen, es wäre uns entgangen und wir hätten übersehen, dass er vor kurzem drei Additionsprodukte des Isochinolins beschrieben habe; er sagt: „Claus und Edinger leiten ihre Arbeit mit dem Satze ein: Von den Additionsprodukten des Isochinolins etc. etc.“ — Dieses Citat Goldschmiedt's ist unrichtig! Wir leiten unsere Arbeit mit dem folgenden Satz wörtlich ein:

„Im Anschluss an die früheren Untersuchungen über die Chinaalkaloïde, das Narceïn, das Papaverin, das Chinolin etc. musste es von besonderem Interesse erscheinen, auch für das Isochinolin das Verhalten seiner Additionsprodukte mit Halogenalkylen, einerseits gegen Silberoxyd, andererseits gegen Kalihydrat zu studiren.“

Erst darauf folgt unsere kurze Bemerkung über die Additionsprodukte! — Geht schon daraus hervor, dass wir die letzteren nur ganz nebensächlich erwähnen, so folgt das noch deutlicher aus der Thatsache, dass wir die von uns selbst dargestellten Additionsprodukte nicht einmal im Einzelnen nennen, sondern nur das Jodmethylat besprechen. Wir hätten also kaum Veranlassung gehabt, die von Goldschmiedt dargestellten Verbindungen aufzuführen, wenn wir sie damals wirklich schon gekannt hätten. Allein wir hatten unsere Arbeit schon lange abgeschlossen, als uns das Augustheft der Wien. Monatsh. zu Gesicht kam, und den Anfang derselben nachträglich zu ändern, um etwas hineinzubringen, was gar nicht hinein gehört, dazu lag doch gewiss nicht der allergeringste Grund vor!

der Name Edinger's, der, wie ich deutlich genug ausgedrückt zu haben glaubte, mit dem Anhang gar nichts zu thun hat, in die Discussion über das Papaverin gezogen worden. Indem ich nochmals ausdrücklich constatire, dass der oben citirte Nachtrag über Papaverin nur Hüetlin und mich angeht, bedauere ich dieser unliebsamen Verwechslung nicht dadurch vorgebeugt zu haben, dass für eine auch äusserlich kennbare Trennung, etwa durch einen grösseren Absatz oder durch ausdrückliche Unterzeichnung unserer Namen, gesorgt worden ist.

In seiner Eingangs citirten Abhandlung sagt Goldschmiedt nun zunächst S. 674: „Vor Allem möge die Darstellung Claus', die einer Entstellung[1]) gleichkommt, zurückgewiesen werden, wonach Stransky lediglich eine Wiederholung der von Claus und Hüetlin vorgenommenen Untersuchung geliefert habe." Was Goldschmiedt mir hier in den Mund legt, habe ich niemals gesagt! Im Gegentheil steht gerade in der von Goldschmiedt citirten Bemerkung, die sich übrigens oben (S. 469) wörtlich abgedruckt findet, ausdrücklich: Die neueren Angaben Stransky's, der eine Wiederholung unserer Untersuchungen, aber mit wesentlich anderer Auslegung der Resultate veröffentlicht, seien uns geradezu unverständlich. — Nun dass Stransky unsere Untersuchungen über die Einwirkung von Kali auf die Halogenalkylate des Papaverins wiederholt hat, wird doch im Ernst nach dem oben gegebenen Thatbestand Niemand in Abrede stellen wollen; dass Stransky aber lediglich eine Wiederholung derselben geliefert habe, das werde doch wohl am allerwenigsten ich gesagt haben, oder überhaupt gesagt haben können, da ich ja im Gegentheil einen grossen Theil von dem, was in Stransky's Abhandlung niedergelegt ist, für unrichtig erkläre.

Weiter fährt Goldschmiedt S. 674 fort: „Die citirte

[1]) In Betreff des Ausdruckes „Entstellung" kann ich mich, so weit es den Verfasser angeht, jeder weiteren Bemerkung überheben: Nur der Redaction der Wiener Monatshefte gegenüber muss ich meinem Bedauern und meiner Verwunderung darüber Ausdruck geben, dass von dieser, meines Wissens sonst streng auf gewählten, vornehmen Ton haltenden wissenschaftlichen Zeitschrift dieser — Ausdruck aufgenommen werden konnte.

Abhandlung (von Claus und Hüetlin) enthält nämlich über den in Frage stehenden Gegenstand, streng genommen, Nichts.“[1]) „Am Schlusse derselben wird in einem nur wenige Zeilen umfassenden Anhange mitgetheilt, dass“ — Und nun folgt ein Auszug von unseren, oben S. 466 wortgetreu abgedruckten Mittheilung, wobei allerdings die Hauptsache unserer Angaben, nämlich der Satz: „Der Verlauf der Reaction ist genau so, wie er früher für die Zersetzung der entsprechenden Derivate der Chinaalkaloïde und in der vorhergehenden Abhandlung für die Derivate des Narcëins beschrieben ist,“ von Goldschmiedt weggelassen ist! Warum Goldschmiedt geglaubt hat, diesen wichtigsten Satz unserer allerdings kurzen, aber jedenfalls alles Nöthige präcis ausdrückenden Angaben weglassen zu sollen, oder zu dürfen, dass weiss ich nicht. Wenn er aber diesen Auslassungsfehler nicht gemacht, sondern unsere Notiz vollständig citirt hätte, dann hätte er jedenfalls keine Veranlassung zu dem an sein Citat direct angeschlossenen Vorwurf gehabt: „Sonst wird über die Eigenschaften der neuen Basen in der Abhandlung nichts berichtet.“ — Auch die weiteren Vorwürfe wegen Mangel an analytischem Material, sowie wegen Mangels an Einzelangaben über die verarbeiteten Additionsprodukte dürften mit dem Gesagten ihre Abfertigung gefunden haben, man müsste denn den Werth einer Abhandlung wesentlich nach der Anzahl Seiten, die sie umfasst, taxiren!

Von S. 675 an folgen verschiedene Bemerkungen Goldschmiedt's, die sich hauptsächlich auf die Zusammensetzung

---

[1]) Uebrigens hat sich Goldschmiedt in diesem Citat noch einen, den Sinn wesentlich anders erscheinen lassenden, Fehler zu Schulden kommen lassen. Wir sagen nämlich „Platindoppelsalze, die durchweg Krystallwasser zu enthalten scheinen“; Goldschmiedt aber lässt das „durchweg“ aus und citirt „die Krystallwasser zu enthalten scheinen!“ Wie mit dieser Auslassung der Werth der ganzen Angabe ein anderer wird, ist klar! Unsere Angabe sagt aus: Die von uns analysirten Salze enthalten Wasser, und es scheint dieses bei allen Salzen der Fall zu sein; nach dem Citat Goldschmiedt's würden wir aber nur auszusagen wagen: Unsere Bestimmungen lassen es noch zweifelhaft, ob überhaupt Wasser in diesen Salzen enthalten ist; und eine solche Bemerkung hätte natürlich gar keinen Werth!

des Papaverins beziehen, auf die ich aber im Einzelnen nicht eingehen kann. Den Missverständnissen und Unrichtigkeiten gegenüber, die sich in diesen Bemerkungen zur Geltung bringen, bemerke ich ein für alle Mal nur das Folgende:

I. Das von uns zu unseren Untersuchungen verwendete Papaverin hat, so lange es nicht durch Oxalsäure gereinigt ist, thatsächlich die Zusammensetzung $C_{21}H_{21}NO_4$, und diese Zusammensetzung bleibt durch alle die von Hüetlin analysirten Derivate dieses Präparates unverändert dieselbe. Wenn ich zugegeben habe, dass die Formel nach dem Reinigen über das Oxalat $C_{20}H_{21}NO_4$ ist, so darf Goldschmiedt dies Zugeständniss nicht auf einmal auf das ungereinigte Präparat, wie wir es bei Ausführung der in Hüetlin's Dissertation beschriebenen Versuche allein kannten, anwenden wollen, wie er das S. 677 thatsächlich versucht! Was er hier über das in Hüetlin's Dissertation beschriebene Platindoppelsalz sagt, ist übrigens nicht allein aus diesem Grund durchaus ungerechtfertigt, sondern gipfelt wieder in einem unvollständigen, um nicht zu sagen: unrichtigem Citat. Denn das, auf die von Goldschmiedt citirte Weise erhaltene Platindoppelsalz hat mit den von Hüetlin angegebenen Platinbestimmungen gar nichts zu thun! Und wenn Goldschmiedt einfach sagt: „Der Platingehalt dieses Doppelsalzes entspricht nach Hüetlin etc.", so ist diese Behauptung eben falsch! — Da übrigens der von Goldschmiedt aus Hüetlin's Dissertation citirte Satz, in dieser Weise aus dem Zusammenhang gerissen, einen ganz eigenthümlichen, ungünstigen Eindruck machen muss, so halte ich es für meine Pflicht, hier für Hüetlin einzutreten durch wortgetreue Wiedergabe des ganzen Zusammenhangs: S. 57 der Dissertation Hüetlin's lautet:

„Zu diesem Versuche löste ich die oben erwähnten braungelben Rückstände der weingeistigen Lösung in verdünntem Alkohol, setzte 2—3 Tropfen Salzsäure und hierauf Platinchlorid in kleinen Quantitäten zu, so dass nicht sofort die Ausscheidung eines krystallinischen Platindoppelsalzes erfolgte. Erst beim heftigen Schütteln entsteht ein roth-gelbes, klein krystallinisches Doppelsalz, dessen Menge sich zusehends vermehrt und schon an der hellen Farbe seine Reinheit beurkundet."

„Setzt man zu viel Salzsäure zu, so scheint das Krystallisationsvermögen dieses Platinchloriddoppelsalzes wesentlich beeinflusst zu werden, in Folge dessen es nicht rathsam ist, die schmierige alkylirte Base in Salzsäure zu lösen und sie dann auf Zusatz von Platinchlorid in das Doppelsalz zu verwandeln."

|| „Eine sehr salzsaure Lösung der Schmiere wurde mit dem dreifachen Volum Alkohol übergossen, Platinchlorid zugefügt und Monate lang sich selbst überlassen, wonach eine geringfügige Menge des Platindoppelsalzes in kleinen Kryställchen erhalten wurde." ||

„Durch fractionirte Fällung mit Platinchlorid kann man, wie es scheint, die Doppelverbindung noch etwas reiner erhalten, da der Schmelzpunkt, welcher ursprünglich bei 222° bis 223° lag, auf 205° — 206° (uncorr.) herabgedrückt werden konnte.'

„Das über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknete Platinchloriddoppelsalz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:"

Goldschmiedt hat den durch || || markirten Satz, der ja nur durch den vorhergehenden Satz seinen richtigen Sinn erhält, allein citirt!

II. Für die Frage nach der Natur der durch Kali aus den Additionsprodukten erzeugten Basen ist es absolut gleichgiltig, ob das Molekül des Papaverins 21 oder 20 Atome Kohlenstoff enthält. Und wie wenig durch analytische Bestimmungen zur Aufklärung dieser Frage beigetragen werden kann, dafür werde ich weiter unten gerade aus den von Goldschmiedt aufgeführten Analysen ein schlagendes Beispiel anführen! Der von Goldschmiedt ewig wiederholte Vorwurf, dass Hüetlin[1]) von einem unreinen Ausgangsmaterial

[1]) S. 675 sagt Goldschmiedt wörtlich: „Auch war ich in der Lage den genannten Forschern zahlreiche Unrichtigkeiten bezüglich der Schmelzpunkte, dem Krystallwassergehalt und dergleichen nachzuweisen." Dieser Aeusserung Goldschmiedt's gegenüber scheint es mir denn doch geboten, den wahren Sachverhalt zu constatiren. Zunächst hatte Hüetlin bei seiner ersten Untersuchung ein, durch längeres Stehen im Exsiccator offenbar verwittertes, Präparat benutzt und in Folge dessen waren wir zu der irrthümlichen Angabe geführt, das Jodmethylat des Papaverins sei wasserfrei und schmelze bei 80°. Diesen Irrthum hat Goldschmiedt corrigirt; allein seine erste Angabe, die Verbindung enthalte 4 Mol. Wasser, hat er nun, eben in seiner neuesten Veröffentlichung, S. 676, selbst wieder verbessern müssen durch Zahlen-

ausgegangen sei, dürfte damit auf seinen wahren Werth, d. h. auf seine vollständige Bedeutungslosigkeit zurückgeführt sein.

---

angaben, die zeigen, wie schwer es ist, diese Verbindung mit ihrem richtigen Krystallwassergehalt zur Analyse zu bringen.

Eine zweite Thatsache ist die, dass wir für das Bromäthylat den Schmelzp. zu 110° angegeben hatten, und dass Goldschmiedt (Wien. Mon. 6, 695), findet, dass die Substanz bei dieser Temperatur zwar durchsichtig, aber noch nicht wirklich geschmolzen ist. „Der wirkliche Schmelzpunkt" fährt er fort, „ist schwer bestimmbar und die Substanz ist bei 140°—145°, wie es scheint, ganz flüssig."

Eine dritte Bemerkung Goldschmiedt's bezieht sich auf den Wassergehalt des Chlorbenzylates und lautet (S. 698): „dass er nicht in der Lage ist, so bestimmte Angaben darüber zu machen, wie wir das gethan haben, da die Substanz ausserordentlich schnell verwittert und keine übereinstimmenden Werthe liefert." — S. 694 endlich findet sich noch die Bemerkung: „Claus und Hüetlin sagen (über das Bromäthylat), dass die Substanz ihr Krystallwasser im Exsiccator über Schwefelsäure verliert, ohne den Betrag mitzutheilen. Nach meinen (Goldschmiedt's) Bestimmungen hat es den Anschein, dass die Krystalle $2^1/_2 H_2O$ enthalten."

Ausser diesen, nach meiner Anschauung doch eigentlich kaum erwähnenswerthen, Bemerkungen kann ich auch bei der genauesten Durchsicht des von Goldschmiedt citirten Aufsatzes (Wien. Mon. 6, 692) absolut nichts finden, was das stolze Wort von den zahlreichen Unrichtigkeiten, die er uns nachzuweisen in der Lage gewesen sei, bewahrheiten oder rechtfertigen könnte! — Interessant ist es aber, dass ein ganz ähnliches Versehen, wie bei der ersten Angabe Hüetlin's betreffs des Papaverinjodmethylates, Stransky bei seinen Angaben über das Aethylpapaverinmoxyd passirt ist: Stransky giebt (Wien. Mon. 9, S. 752 unten) den Schmelzpunkt zu 72° an; Goldschmiedt dagegen sagt von dieser Base (Wien. Mon. 10, 678): „sie schmilzt im Krystallwasser unter 100°, wasserfrei, was bisher nicht angegeben worden ist, bei 175°—180°": In diesem Fall hält also auch Goldschmiedt die frühere Angabe Stransky's offenbar nicht für eine nennenswerthe Unrichtigkeit, denn er leitet seine eben citirte Schmelzpunktsangabe mit den Worten ein: „Die krystallisirte Base zeigte die von Stransky beschriebenen Eigenschaften; sie schmilzt . . . etc."!

„Dass die Differenzen", sagt Goldschmiedt (S. 676 Anm.), „keine so geringen sind, als Claus glauben machen möchte, will ich an Beispielen darthun"! Die Angaben, die nun folgen, haben mit diesen Differenzen aber absolut nichts zu thun, sondern zeigen nur, wie schwer es ist, übereinstimmende Zahlen für den Wassergehalt des Jodmethylates zu erhalten. Meine Angabe, die Goldschmiedt hier zu verdächtigen sucht, lautete, dass die Derivate der gereinigten Base, abgesehen von kleinen Differenzen im Schmelzpunkt etc., keine wesentlichen Unterschiede unseren früheren Angaben gegenüber hätten finden lassen. Da-

Zum Ueberfluss aber weise ich noch einmal darauf hin, dass wir in unserer zweiten, S. 469 wortgetreu abgedruckten Mittheilung, die ja doch gerade die Veröffentlichung Goldschmiedt's veranlasst hat, „ausdrücklich erklären, dass auch die Halogenalkylate des reinen Papaverins sich genau so verhalten, wie wir früher beschrieben haben, und wie es der oben (dies Journ. [2] 38, 491) für das Isochinolin gegebenen Darstellung entspricht."

Die Basen, wie sie direct bei ihrer Darstellung durch Kali erhalten werden, sind in der Wärme bräunliche Oele, die allmählich zu weichen, harzähnlichen Massen erstarren, welche bei unseren Versuchen, sie mittelst der verschiedensten Lösungsmittel zu reinigen, zu offenbar immer weniger reinen, immer mehr verharzten Präparaten führten, so dass wir die Versuche, sie im reinen Zustand zu isoliren, aufgegeben haben.[1]) Wohl im Unmuth über die unliebsame Form, in welcher die Basen bei den Versuchen, sie zu krystallisiren, erhalten wurden, hat Hüetlin in seiner Dissertation für dieselbe den drastischen Ausdruck: „Schmiere, schmierig" gebraucht. Wenn Goldschmiedt diesen Ausdruck in seinem Aufsatz, wie es scheint, mit Vorliebe citirt, so ist das Geschmackssache; wenn er aber aus der, von uns doch deutlich genug ausgesprochenen Thatsache, dass wir die Basen im isolirten, freien Zustand nicht rein erhalten konnten, ohne Weiteres das Urtheil zu abstrahiren sich erlaubt (S. 677 unten): „unsere Beobachtungen wären überhaupt an Körpern gewonnen, die als Schmieren bezeichnet würden" — so ist das gewiss ein starkes Stück — aber doch

---

mit kann natürlich nicht die auf einem Versehen beruhende, ja schon von Goldschmiedt selbst längst als irrthümlich nachgewiesene Angabe, dass das Jodmethylat bei 80° schmelze, gemeint sein. Und es muss Jemand besonders geneigt sein, unsere Worte misszuverstehen, um ihnen diese Deutung zu geben. Für das aus dem nicht gereinigten Papaverin dargestellte Jodmethylat fand Hüetlin, wie Goldschmiedt selbst aus dessen Dissertation citirt: 21,5% H_2O und den Schmelzp. = 195°—196°. Für das später aus dem gereinigten Papaverin dargestellte Jodmethylat fand Hüetlin, (nicht Edinger, wie Goldschmiedt citirt): 19,8% H_2O und den Schmelzp. 193°—195°. Und das sind allerdings Differenzen, die nicht der Rede werth sind, und von denen ich nichts glauben machen möchte!

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 38, 494.

noch lange nicht das stärkste, was sich Goldschmiedt geleistet hat!

Denn nachdem er im Anfang seines Aufsatzes (S. 674) den Ausspruch gethan, unsere, oben S. 466 citirte Abhandlung enthalte über den in Frage stehenden Gegenstand, streng genommen, „Nichts", beschäftigt er sich von S. 678 an gerade mit den in dieser Notiz von uns betonten Beobachtungen (Verschiedenheit der Salze der durch Kali entstandenen Basen von den isomeren Additionsprodukten; Fällbarkeit der ersteren durch Ammoniak; Wassergehalt der Platindoppelsalze dieser Basen), um sie durch Wiederholung unserer Versuche — ebenso wie die erst in unserer zweiten Notiz hervorgehobene Nichtbildung von kohlensauren Salzen für diese Basen — nun durchaus[1]) bestätigt zu finden. Aber nun nimmt auch Goldschmiedt diese Thatsachen als von ihm beobachtet für sich in Anspruch, indem er bei ihrer Zusammenfassung S. 682 die Bescheidenheit hat, wörtlich das Folgende zu sagen: „Hierbei reflectire ich nur auf meine eigenen Beobachtungen, da ja Claus und seine Schüler reine Basen und auch reine Salze nicht in Händen hatten. Die von mir (d. h. Goldschmiedt) constatirten Differenzen sind zunächst der Umstand, dass ich bei den aus der Base erhaltenen Platindoppelsalzen thatsächlich einen Wassergehalt constatiren konnte, der aber etc. etc. Schwerwiegender scheint mir die Thatsache zu sein, dass Ammoniak die durch Kalilauge erzeugten Basen, wenn auch nur in concentrirten Lösungen, abscheidet, was ich bei den Additionsprodukten nie beobachten konnte!" — Diesem Citat ein weiteres Wort hinzuzufügen, wäre wohl überflüssig!

„Complicirter", fährt Goldschmiedt S. 683 fort, „gestaltet sich aber die Sache dadurch, dass nach einem andern Versuch, den ich nun mittheilen will, die beiden Reihen der in Rede stehenden Salze doch als identisch angesehen werden müssen. Ich bin vorläufig nicht in der Lage diesen Wider-

[1]) Goldschmiedt stellt das sofortige Eintreten der Ausscheidung der Basen aus den Salzen durch Ammoniak, auch für concentrirte Lösungen, noch in Abrede, doch getröste ich mich, dass er bei nochmaliger Wiederholung unserer Versuche auch über diesen, im Ganzen recht geringfügigen, Punkt zur Uebereinstimmung mit unseren Beobachtungen kommen wird.

spruch aufzuklären und beschränke mich ... etc. etc.“ — Und nun beschreibt Goldschmiedt im Folgenden, wie er aus einem noch von Stransky stammenden Rest schön krystallisirten Aethylpapaveriniumoxyds, welches auch zu dessen Analysen verwendet worden war, durch Auflösen in Bromwasserstoffsäure und Krystallisirenlassen der Lösung Papaverinäthylbromid erhalten hat, welches nicht nur den früher von ihm beobachteten Schmelzpunkt,[1]) sondern auch die Krystallform dieser Verbindung zeigte, andererseits aber auch durch Ammoniak nach längerem Stehen unter Abscheidung der Base zersetzt wurde!

Nun mir scheint die Erklärung für diese, sich scheinbar widersprechenden Beobachtungen nicht so schwer zu finden. Sie wird sich einfach daraus ergeben, dass eben das schön krystallisirte, sogenannte Aethylpapaveriniumoxyd Stransky's keine reine Verbindung, kein einheitliches, chemisches Individuum ist, und dass desshalb aus demselben durch Bromwasserstoffsäure ein Gemisch des Papaverinbromäthylates und des bromwasserstoffsauren Salzes des Aethylpapaverines erhalten wird! Die Krystalle des ersteren waren durch das letztere verunreinigt und daher die Reaction mit Ammoniak!

Wie weit damit auch die Verhältnisse der neueren krystallographischen Bestimmungen des Herrn Fullon zusammenhängen, wird sich vielleicht später ergeben: Die Beantwortung der von diesem gemachten Bemerkungen muss Herrn Beckenkamp vorbehalten bleiben.

Für mich ist zur weiteren Begründung meiner oben ausgesprochenen Ansicht betreffs der Unreinheit des Stransky'schen Präparates eine andere Thatsache von entscheidender Bedeutung, die sich aus dem Vergleich der von Stransky und der von Goldschmiedt über das sogenannte Aethylpapaveriniumoxyd gemachten Angaben ergiebt. Nach Stransky (Monatsh. 9, 753) ist dieses Präparat in Aether leicht löslich;[2]) Goldschmiedt dagegen sagt (Monatsh. 10, 679) aus-

[1]) Nach diesen Beobachtungen, wie sie in den Wien. Mon. 6, 695 beschrieben sind, ist jedoch der wirkliche Schmelzpunkt schwer bestimmbar!

[2]) Und diese Angabe kann nicht wohl als auf einem Irrthum, oder auf einem Versehen beruhend angenommen werden, da dieselbe

drücklich, dass seine Base in Aether unlöslich ist! Trotzdem aber giebt Goldschmiedt kurz vorher (S. 678) an, „die krystallisirte Base zeigte die von Stransky beschriebenen Eigenschaften!“ Und die von ihm ebenda angeführte Analyse stimmt auch bis zu einem gewissen Grad mit den früher von Stransky gegebenen Zahlen überein!

Man wird nun wohl diesen Daten gegenüber kaum einen Irrthum begehen, wenn man daraus den Schluss zieht, dass die durch die Kalireaction von Stransky erhaltenen Krystalle eine nichteinheitliche Substanz repräsentiren, aus welcher, je nachdem, durch Umkrystallisiren und Reinigen bald die in Aether lösliche, bald die in Aether unlösliche Substanz gewonnen wird. Dabei ist es jedenfalls auffallend, dass diese beiden doch entschieden ganz verschiedenen Körper bei der Analyse nahezu gleiche Resultate ergeben haben, eine Thatsache, welche meine oben ausgesprochene Ansicht auf das treffendste bestätigt, dass für die hier behandelte Frage nach der Natur dieser Basen durch analytische Bestimmungen kaum etwas[1]) zu erreichen oder zu beweisen ist!

Andererseits aber zeigen die zuletzt hervorgehobenen Thatsachen in recht drastischer Weise, wie wenig Berechtigung und Veranlassung gerade Goldschmiedt dazu hatte, unsere Angabe, dass die Isolirung dieser Basen in reinem Zustand mit grossen Schwierigkeiten verbunden sein dürfte und uns nicht gelungen ist, so absprechend zu behandeln und dagegen die Reinheit der von Stransky und ihm dargestellten Krystalle immer wieder hervorzuheben!

Auf die für Herrn Stransky gewiss wenig rühmliche Geschichte von dem Wassergehalt der Platindoppelsalze will ich gar nicht weiter eingehen. — Ich hoffe jedoch, ähnlichen unberechtigten Angriffen Goldschmiedt's in unserer Literatur nicht wieder begegnen zu müssen.

Angabe für die aus dem Chlorbenzylat und für die aus dem Jodmethylat erhaltenen Krystalle ausdrücklich wiederholt ist.

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **38**, 494.

Ueber die Einwirkung von Alkalien und Ammoniak auf halogensubstituirte Chinone;

von

Fr. Kehrmann.

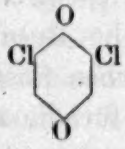
III. Mittheilung.

Ueber einige Derivate des m-Dichlorchinons;

von

Fr. Kehrmann und W. Tiesler.

Vor längerer Zeit hatte ich beobachtet, dass aus dem m-Dichlorchinon



durch Einwirkung von ätzenden Alkalien in gewissen Mengen ein gut krystallisirendes, violettroth gefärbtes Kaliumsalz gebildet wird, welches ich wegen seiner grossen Aehnlichkeit mit chloranilsaurem Kalium für dieses zu halten geneigt war, und daher längere Zeit unbeachtet gelassen habe.

Vor kurzem, gelegentlich einer Untersuchung der Oxime der m-Dihalogenchinone in den Besitz grösserer Mengen von m-Dichlorchinon gelangt, habe ich die Untersuchung des rothen Salzes wieder aufgenommen, und dabei hat sich denn alsbald gezeigt, dass die Eigenschaften desselben von denen des allerdings überaus ähnlichen Chloranilats verschieden sind.

Ich habe daher gemeinschaftlich mit Herrn W. Tiesler Zwecks endgültiger Feststellung der Natur des Körpers eine ausführliche Untersuchung unternommen, welche zu dem gewünschten Ziele und gleichzeitig zu einer Reihe interessanter Thatsachen und Substanzen geführt hat. Fr. K.

Darstellung des rothen Kaliumsalzes.

Die Erlangung hinreichender Mengen der Verbindung war Anfangs mit Schwierigkeiten verknüpft, ehe im Verlauf der Arbeit diejenigen Darstellungsmethoden aufgefunden wurden,

welche im Folgenden beschrieben werden, und welche gestatten, das Salz in beliebiger Menge und Reinheit zu erhalten.

Zur Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden m-Dichlorchinons hat sich folgendes Verfahren bewährt. Käufliches, von Schuchardt bezogenes symmetr. Trichlorphenol wurde in Portionen von je 200 Grm. in der hinreichenden Menge Eisessig bei 40°—50° gelöst, und zu der in einem grossen Rundkolben befindlichen Flüssigkeit eine in nachstehend angegebener Weise dargestellte Eisessiglösung von Chromsäure unter zeitweiligem Kühlen und gutem Umschwenken allmählich gegossen, wobei die Temperatur zweckmässig zwischen 30° und 40° gehalten wird. Man verwendet auf 200 Grm. Trichlorphenol 120 Grm. CrO_3, oder die entsprechende Menge Natriumdichromat, welche in der eben hinreichenden Wassermenge gelöst und mit dem doppelten Volum Eisessig vermischt sind. Nach Verlauf einer Viertelstunde nach beendetem Zusatz der CrO_3 wird stark mit Wasser verdünnt, wobei das Dichlorchinon in nahezu quantitativer Ausbeute als gelbe, aus Nadeln bestehende Krystallmasse ausfällt, welche, abgesaugt und mit kaltem Wasser abgewaschen, direct fast chemisch rein ist. Nimmt man weniger CrO_3 als angegeben, so enthält das Chinon unoxydirtes Trichlorphenol zugleich mit gewissen Mengen einer harzigen, braunrothen Substanz, welche sich durch Sublimation oder Krystallisation aus Alkohol entfernen lässt.

Der Schmelzpunkt des zur Verwendung kommenden Chinons lag bei 121°. Dasselbe bildet, aus Alkohol und Eisessig umkrystallisirt, prachtvolle, gelbe, zolllange Prismen.

Metadichlorhydrochinon, $C_6Cl_2H_2(OH)_2$, schmilzt bei 164° und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in flachen, lang gestreckten Blättern.

Das Diacetylderivat, durch Kochen des Hydrochinons mit Essigsäureanhydrid erhalten, bildet atlasglänzende, haarfeine Nadeln vom Schmelzp. 98°, welche in Alkohol, Eisessig u. s. w. leicht löslich sind.

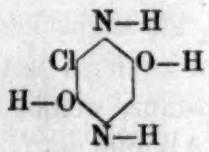
Einwirkung von alkoholischem Kali auf m-Dichlorchinon.

Versetzt man eine alkoholische, gut gekühlte Chinonlösung tropfenweise mit 10 procent. alkoholischem Kali, so färbt sich

die Flüssigkeit zunächst vorübergehend grün und dann braunroth. Fährt man mit dem Zusatz der Kalilösung bis zu deutlichem Vorwalten fort, so beginnt gegen Ende der Operation die Flüssigkeit sich heller zu färben und nach kurzer Zeit, besonders schnell beim Schütteln, einen aus kleinen, rothen Krystallkörnchen bestehenden Niederschlag abzuscheiden, welcher das gesuchte Kaliumsalz darstellt und sich bei 12 stündigem Stehen noch vermehrt. Die Ausbeute ist jedoch sehr wenig befriedigend, indem aus 100 Grm. Chinon günstigen Falls 5 bis 6 Grm. erhalten wurden. — Trägt man feingepulvertes Chinon allmählich in konzentrirte wässrige Kalilauge ein, so erhält man auch bei guter Kühlung nur Spuren des rothen Salzes. — Weit bessere Ausbeuten und ein sehr reines Produkt liefert dagegen die Darstellung aus dem nachstehend beschriebenen, durch

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf m-Dichlorchinon

gebildeten Chinonimid: dem Chlordioxychinon-diimid I.



I.

Die Begründung der in der Folge gegebenen Constitutionsformeln auf später verschiebend, wollen wir zuerst die Darstellung dieses Imids und dann seine Derivate beschreiben, deren Untersuchung zur Aufstellung der benutzten Formeln geführt hat.

Eine bei 50°—60° gesättigte alkoholische Lösung des m-Dichlorchinons wird mit möglichst concentrirtem Aetzammoniak tropfenweise, unter anfänglicher Mässigung der heftigen Reaction durch Kühlen, versetzt, bis erneuter NH_3-Zusatz keine fühlbare Erwärmung mehr hervorruft, und die Flüssigkeit kräftig danach riecht. Die zugegossene Ammoniaklösung soll jedoch nicht mehr als $^1/_4$ des ursprünglichen Volums der alkoholischen Chinonlösung betragen. Die Anfangs purpurfarbene Flüssigkeit wird allmählich braunroth, und nach Verlauf einer halben

Stunde nach beendigtem Ammoniakzusatz ist die Ausscheidung des in glänzenden, schwarzbraunen Krystallflittern erscheinenden Körpers beendet. Die Ausbeute an abgesaugtem und mit Alkohol gewaschenem, nahezu reinem Imid betrug 20%—25% des angewandten Chinons. Die Mutterlaugen sind schmutzig braun gefärbt. Wir haben die in denselben enthaltenen Substanzen nicht untersucht.

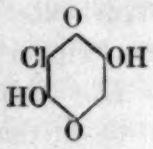
Zur Reinigung krystallisirt man das Imid aus siedendem Eisessig um, in welchem es sich mit violettrother Farbe unverändert löst und während des Erkaltens fast vollständig in Gestalt broncefarbener, glänzender, dünner, blättriger Krystalle ausfällt, die ohne zu schmelzen, bei 258°—260° unter theilweiser Verkohlung sublimiren.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Präparats gab folgende Zahlen:

	Ber. f. $C_6ClH(NH)_2(OH)_2$:	Gefunden:
C	41,73	41,55
H	2,89	3,14
N	20,57	21,00
Cl	16,23	16,85

Der Körper löst sich nicht in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, spurenweise mit violettrother Farbe in siedendem Alkohol, wenig in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel bei Abwesenheit von Wasser in Blättern, bei Gegenwart von 10% desselben dagegen in blauschillernden, kurzen, fast schwarzen Prismen. Kalte, etwas verdünnte Mineralsäuren sind ohne Einwirkung; in stark rauchender Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit ultramarinblauer Farbe, wohl unter Salzbildung, und fällt beim Verdünnen wieder aus. Kurzes Kochen mit verdünnten Säuren verwandelt ihn unter Abspaltung des Stickstoffs als Ammoniak in das weiter unten beschriebene Chlordioxychinon, jedoch erfolgt dessen Bildung auf diesem Wege nicht glatt, da dieses durch Kochen mit Säuren zerstört wird. In starker Ammoniakflüssigkeit und in kohlensauren Alkalien ist der Körper in der Kälte ganz unlöslich, leicht löslich mit gelblichbrauner Farbe in ätzenden Alkalien. Einen theilweisen Aufschluss über die Natur und Constitution des Imids liefert

seine glatte Ueberführung durch ätzende Alkalien in das Chlor-p-dioxychinon II.



II.

Erhitzt man die kalt bereitete conc. Lösung des Imids in starkem Aetzkali bis auf 80°, so färbt sie sich karminroth und erstarrt plötzlich unter kräftiger Ammoniakentwicklung zu einem Krystallbrei desselben rothen Kaliumsalzes, welches die Veranlassung zu vorliegender Untersuchung gewesen ist. Wie aus den Analysen und Reactionen des dem Salze zu Grunde liegenden Chlordioxychinons hervorgeht, ist letzteres das Monochlor-p-dioxychinon II und das rothe Salz das neutrale Kaliumsalz desselben.

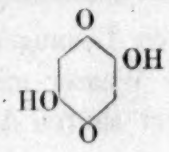
Setzt man zur gesättigten, wässrigen Lösung des, wie weiter unten beschrieben, gereinigten Salzes conc. Salzsäure in geringem Ueberschuss, so wird das Chinon allmählich in grossen, gelbrothen, blättrigen Krystallen abgeschieden. Ein Theil bleibt in Lösung und wird am besten durch Neutralisation des von den Krystallen abgesaugten Filtrats mit NH_3 in das schwer lösliche Ammonsalz übergeführt und als solches gewonnen.

Die abgesaugten und mit 15 procent. Salzsäure abgewaschenen Krystalle des Chinons wurden im Exsiccator über Aetzkalk getrocknet und aus lauwarmem, etwas verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse exsiccatortrockener Krystalle ergab folgende Zahlen:

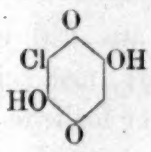
	Ber. f. $C_6HClO_2(OH)_2$	Gefunden:
C	41,26	41,38
H	1,72	2,03
Cl	20,34	20,34

Monochlor-p-dioxychinon schmilzt unter Zersetzung bei 240°, bildet aus seinen Salzen durch Zusatz starker Mineralsäuren gefällt gelbrothe, grosse, blättrige Krystalle, deren Farbe, wie ein directer Vergleich zeigte, ungefähr die Mitte hält zwischen derjenigen der rein roth gefärbten Chloranilsäure,

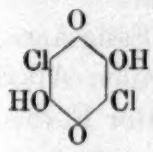
dem Dichlor-p-dioxychinon und der des kürzlich von R. Nietzki und Fr. Schmidt[1]) aus symmetr. Diamido-resorcin dargestellten p-Dioxychinons I, welches als die Stammsubstanz des Chlordioxychinons II und der Chloranilsäure III gelten muss.



I.



II.



III.

Bemerkenswerth ist, dass die symmetrisch constituirten Chinone, nämlich Dioxychinon I und Chloranilsäure III in sämmtlichen Lösungsmitteln weit schwieriger löslich sind, als unser unsymmetrisch gebautes Monochlordioxychinon. Dasselbe löst sich schon in kaltem Wasser ziemlich, noch weit leichter in siedendem, äusserst leicht in Alkohol und Aether. Die Farbe der wässrigen Lösung ist rothgelb, ähnlich der des Dioxychinons von Nietzki, die ätherische Lösung rein goldgelb. Die Farbe der Alkalisalze hält ebenfalls die Mitte zwischen den entsprechenden des chlorfreien und chlorreichern Körpers. Sie ist etwas weniger violett, wie diejenige der Chloranilate.

Das Kaliumsalz erhält man in dunkelrothen, prismatischen Krystallen am besten, wenn man die kalt bereitete klare Lösung umkrystallisirten Imids in 20 procent. Kalilauge eben bis nahe zum Sieden erhitzt und alsdann ruhig erkalten lässt, wobei sich das Salz in dem Masse, als es sich bildet, allmählich in gut ausgebildeten, concentrisch gruppirten, vierseitigen Prismen fast quantitativ ausscheidet. Dasselbe wird mit 75 procent. Alkohol abgewaschen. Dem Aussehen nach ist es alsdann vom chloranilsauren Kalium fast nicht zu unterscheiden, ist jedoch schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Durch Zusatz des mehrfachen Alkoholvolums oder durch ganz concentrirte Lauge wird es aus dieser Lösung als ziegelrotes Pulver gefällt.

Das Ammonsalz fällt selbst aus verdünnten Lösungen des Kaliumsalzes auf Zusatz von Chlorammonium fast vollständig als braunrother, krystallinischer Niederschlag.

---

[1]) Ber. 21, 2374.

Die Salze der meisten Schwermetalle sind schwer bis fast gar nicht lösliche, braune, krystallinische Niederschläge.

Das Strontiumsalz bildet ziemlich lösliche, glänzende, dunkelrothe Nadeln, das Silbersalz ein ganz unlösliches, braunes Pulver.

Essigsäure scheidet aus den concentrirten Lösungen der neutralen Alkalisalze lange, fast schwarze, in Wasser mit tief violetter Farbe sehr schwer lösliche Nadeln der sauren Alkalisalze aus.

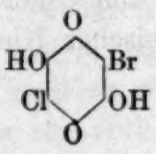
Substitutionsprodukte des Chlordioxychinons.

Wie die folgenden Versuche zeigen, wird das einzige, in Para-Stellung zum Chlor befindliche, an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom durch Einwirkung verschiedener Reagentien ausserordentlich leicht substituirt, und dieser Umstand hat ohne Schwierigkeit zur Feststellung der Structur des Chinons geführt.

Chloranilsäure aus Chlordioxychinon:

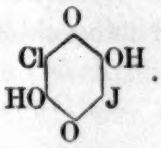
Leitet man zu einer mit Salzsäure angesäuerten, etwas verdünnten Lösung eines Salzes des Chlordioxychinons einen langsamen, mit CO_2 verdünnten Chlorstrom, so färbt sich die Lösung roth und beginnt sehr bald glänzende, gelbrothe Krystalle auszuscheiden. Man unterbricht den Gasstrom vor vollkommener Substitution, da überschüssiges Chlor die gebildete Chloranilsäure weiter verändert, jedoch geschieht dies nicht vor beendeter Umwandlung in das Dichlorderivat. Die ausgeschiedenen Krystalle erwiesen sich in jeder Hinsicht mit Chloranilsäure identisch. Durch diese und die folgende Reaction ist die Structur des Chlordioxychinons als Paraderivat eindeutig bestimmt.

Bromchloranilsäure:



bildet sich in der theoretischen Menge bei tropfenweisem Zusatz von Bromwasser zu einer sauren Lösung des Chlordioxychinons. Der directe Vergleich der ausfallenden rothen Krystalle mit einer aus m-Dichlor-m-dibromchinon dargestellten Bromchloranilsäure ergab die Identität.

Jodchlordioxychinon:



Die bisher nicht dargestellte Jodchloranilsäure bildet sich sehr leicht und glatt bei folgendem Verfahren: Die stark angesäuerte Lösung des Chlordioxychinons wird tropfenweise mit der im richtigen Verhältniss gemischten Lösung von KJ und KJO_3 in berechneter Menge versetzt. Das sich anfangs ausscheidende Jod verschwindet fast momentan, und nach kurzer Zeit scheidet sich die gewünschte Verbindung als schweres, rothes Krystallpulver fast quantitativ aus. Man führt den Niederschlag durch Lösen in verdünnter, heisser Kalilauge und Fällen mit concentrirter Lauge in das schwer lösliche, gut krystallisirende Kalisalz über und scheidet aus der kalten, nicht zu concentrirten Lösung des durch Umkrystallisiren gereinigten Salzes durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure die Jodchloranilsäure aus. Man erhält sie so fast quantitativ in rothen, glänzenden, langen Nadeln mit bläulichem Flächenschimmer. Die Analyse der mit Wasser gewaschenen exsiccatortrocknen Krystalle ergab:

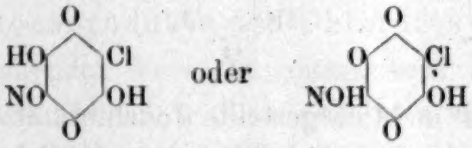
	Ber. f. $C_6O_2(OH)_2JCl$:	Gefunden:	
C	23,92	24,05	
H	0,66	1,23	
Cl+J	54,08	55,05	54,47

Die Jodchloranilsäure ähnelt in den meisten Eigenschaften ihren Analogen durchaus. In kaltem Wasser fast unlöslich, wird sie beim Kochen damit unter Entwicklung von Joddämpfen zersetzt. Die trockne Verbindung zersetzt sich erst bei 275° plötzlich unter deutlicher Feuererscheinung. Kurzes

Kochen mit selbst verdünnter Salzsäure bildet glatt Chloranilsäure unter Jodausscheidung. Die Salze, deren Untersuchung einstweilen kein Interesse bot, unterscheiden sich von den Chloranilaten fast nur durch etwas bedeutendere Löslichkeit in kaltem Wasser, sind jedoch immerhin noch recht schwer löslich.

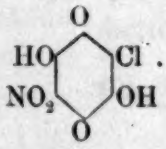
Nitroso- und Nitrochloranilsäure.

Das Kali-Salz der Nitrosochloranilsäure I oder II:



I. II.

bildet sich sehr glatt durch Einwirkung von KNO_2 in der Kälte auf eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung des Chlordioxychinonkaliums. Man löst das Salz zusammen mit der berechneten Menge KNO_2 in möglichst wenig kaltem Wasser und säuert unter Kühlen mit Essigsäure deutlich an. Die Flüssigkeit färbt sich rasch intensiv olivengrün und erstarrt zu einem Krystallbrei des gewünschten Salzes. Das Kalium-Salz bildet in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, dunkelbraune Körner, das auf entsprechende Weise erhaltene Natrium-Salz olivengrüne, kleine Prismen. Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure bildet Amidochlortetroxybenzol, vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure dagegen die nachstehend beschriebene Nitrochloranilsäure III.



III.

Diese Verbindung bildet sich indes weit glatter beim Eintragen des fein gepulverten Chlordioxychinonkaliums in gut gekühlte, abgeblasene, rauchende Salpetersäure. Nach der unter Gelbrothfärbung erfolgten Lösung giesst man die saure Flüssigkeit auf Eis und dann zu überschüssiger, kalt gehaltener, concentrirter Pottaschelösung. Nach Verlauf einer

Stunde saugt man die ausgeschiedenen, mit Salpeterkrystallen gemischten, rothgelben Nadeln ab, digerirt sie zur Entfernung des Salpeters wiederholt mit kleinen Mengen Wasser und krystallisirt dann aus wenig siedendem Wasser um.

Das so dargestellte neutrale Kalium-Salz der Nitrochloranilsäure bildet rothgelbe, glänzende, prismatische Krystalle, welche in kaltem Wasser ziemlich, in heissem leicht löslich sind und die grösste Aehnlichkeit in Farbe und Reactionen mit dem in einer früheren Abhandlung[1]) beschriebenen Kalium-Salze der Tolunitranilsäure (Methylnitrodioxychinon) zeigen.

Wie Herr Prof. Nietzki dem Einen von uns mittheilte, hat er dieselbe Nitrochloranilsäure als Nebenprodukt bei der Nitranilsäure-Darstellung aus Chloranil und KNO_2 beobachtet, und Herr stud. L. Schmidt, welcher die Untersuchung des Körpers übernommen, hatte die Freundlichkeit, uns eine Probe seiner Substanz zum Zwecke directen Vergleichs zur Verfügung zu stellen, wofür wir ihm an dieser Stelle unsern besten Dank sagen. Wir konnten denn auch die völlige Identität beider Präparate feststellen. Wir haben uns deshalb mit dem Identitätsnachweis begnügt, um das Arbeitsgebiet von Herrn L. Schmidt nicht zu betreten. Die Untersuchung der Nitrosochloranilsäure und ihrer Derivate soll dagegen fortgeführt werden.

Reduction des Chlordioxychinondiimids.

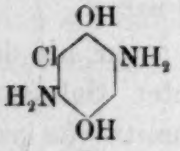
Monochlor-p-diamidohydrochinon.

Fein gepulvertes Diimid wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Zinnchlorür und verdünnter Salzsäure in der Kälte bis zur Lösung digerirt. Auf Zusatz von viel sehr concentrirter Salzsäure oder noch besser, nach dem Einleiten von Chlorwasserstoffgas scheidet sich das Chlorhydrat der Base in farblosen, concentrisch angeordneten, kleinen Nädelchen aus. Dasselbe wird abgesaugt und durch nochmaliges Auflösen in wenig Wasser und Wiederausfällen des Filtrats mit concentrirter Salzsäure vom anhängenden Zinn befreit. Im Exsiccator getrocknet gab die Verbindung folgende Zahlen:

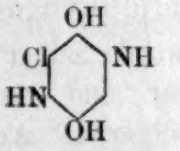
[1]) Dies. Journ. [2] 39, 377.

	Ber. f. $C_6HCl(OH)_2(NH_2HCl)_2$:	Gefunden:
C	29,09	28,77
H	3,64	3,37
N	11,31	11,75
Cl	43,03	42,62

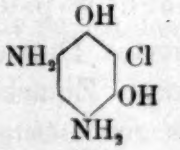
Das Salz ist in reinem Wasser ausserordentlich löslich und krystallisirt beim Verdunsten seiner mit einer Spur Zinnchlorür versetzten concentrirten wässrigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure in grossen, gut ausgebildeten, farblosen, rhombischen Oktaëdern oder Prismen, welche Krystallwasser enthalten und an trockner Luft verwittern. Die dem Salze entsprechende Base ist nicht darstellbar, indem sich ammoniakalisch gemachte Lösungen an der Luft momentan unter Abscheidung desselben Imids oxydiren, welches zur Darstellung des Diamidochlorhydrochinons gedient hat. Mit Aetzkali versetzte Lösungen des Chlorhydrats oxydiren sich in gleicher Weise, indem jedoch das Imid gelöst bleibt und erst nach dem Ansäuern ausfällt. Mit Rücksicht auf den Inhalt einer folgenden Abhandlung soll hier noch ausdrücklich hervorgehoben werden, dass das beschriebene Chlordiamidohydrochinon I und sein Imid II verschieden sind von dem später zu beschreibenden, vergleichsweise dargestellten, symmetr. Chlordiamidoresorcin III und dessen Oxydationsprodukt, dem Chloramidooxychinonimid IV, und demnach die Stickstoffatome, wie unten noch auf anderem Wege bewiesen ist, nicht in m-Stellung hat.



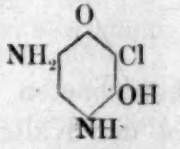
I.



II.



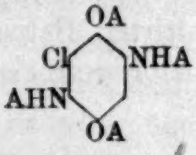
III.



IV.

Der directe Beweis der Para-Stellung beider Amidogruppen ist ebenfalls weiter unten geliefert.

Tetraacetyl-p-diamidomonochlorhydrochinon

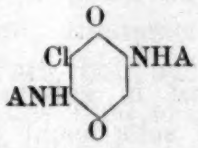


entsteht durch $^1/_2$ stündiges Kochen des feingepulverten Chlor-

hydrats mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und fällt beim Verdünnen der Lösung mit viel Wasser als schwerer, weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Aus kochendem Eisessig krystallisirt der Körper in atlasglänzenden, weissen, vierseitigen Täfelchen vom Schmelzp. 255° und ist in Wasser sehr wenig, etwas mehr in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig löslich. Kurzes Kochen mit Salzsäure spaltet die Acetylgruppe ab unter Rückbildung des Diamidochlorhydrochinons.

	Ber. f. $C_{14}H_{15}N_2ClO_6$:	Gefunden:
C	49,05	49,26
H	4,38	4,50
N	8,17	8,12
Cl	10,36	10,43

Monochlor-p-diacetamidochinon.



Das Tetraacetylderivat löst sich in verdünnten Alkalien leicht schon in der Kälte auf, unter Abspaltung der den Hydroxylwasserstoff ersetzenden Acetylgruppen, und es resultirt eine alkalische Lösung von Diacetamidochlorhydrochinon, welche sich nur sehr allmählich unter Violettfärbung an der Luft oxydirt und beim Ansäuren mit Salzsäure nichts ausscheidet. Versetzt man die angesäuerte Lösung mit Eisenchlorid in geringem Ueberschuss, so färbt sie sich rothgelb und nach einigen Augenblicken scheidet sich das dem Hydrochinon entsprechende Chinon in prachtvoll goldglänzenden, breiten Nadeln so gut wie vollständig aus. Zur Reinigung wurde es aus siedendem Alkohol, worin es sich ziemlich löst, umkrystallisirt. Die Substanz besitzt alle Eigenschaften der p-Chinone, bildet mit Orthodiaminen keine Azine, sondern wirkt lediglich oxydirend auf dieselben, sublimirt, löst sich wenig mit rothgelber Farbe in siedendem Wasser und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig. Der Schmelzpunkt liegt bei 225°—226°.

Die Analyse bei 100° getrockneter Krystalle ergab folgende Zahlen:

	Ber. f. $C_{10}H_9N_2ClO_4$:	Gefunden:
C	46,78	46,63
H	3,51	3,71
N	10,91	11,35
Cl	13,84	13,82

Durch Reductionsmittel werden seine Lösungen unter Bildung des Hydrochinons entfärbt. Dasselbe bewirkt freies Hydroxylamin, während salzsaures das Chinon nicht reducirt und anscheinend auch kein Oxim zu bilden vermag.

Das Monochlor-p-diacetamidohydrochinon erhält man einfach durch Schütteln einer ätherischen Suspension des Chinons mit Zinnchlorür und verdünnter Salzsäure bis zur Entfärbung. Der Aetherrückstand wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und liefert farblose, gut ausgebildete, kurz prismatische Krystalle. Schmelzpunkt gegen 300°.

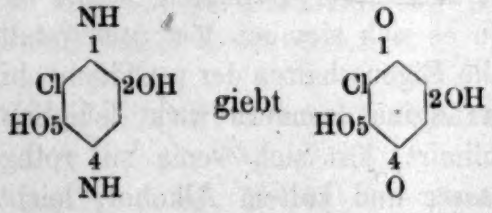
	Ber. f. $C_{10}H_{11}N_2ClO_4$:	Gefunden:
C	46,42	46,68
H	4,25	4,35

Das Hydrochinon ist in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas mehr in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Kurzes Kochen mit Salzsäure bildet unter Abspaltung der Acetylgruppen das HCl-Salz des Chlordiamidohydrochinons zurück.

Constitution des Chlordioxychinondiimids und des Chlordiamidohydrochinons.

Die vorstehend beschriebenen Thatsachen lassen einen stricten Constitutionsbeweis für beide Substanzen zu.

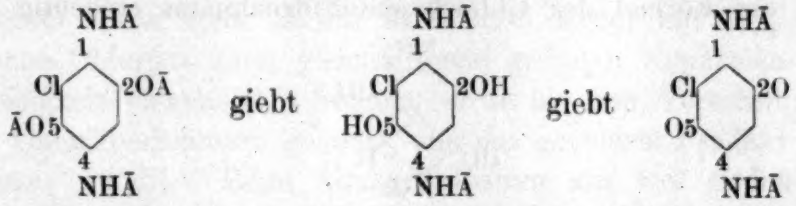
1. Der Uebergang des Imids unter Abspaltung allen Stickstoffs als NH_3 in das Chlor-p-dioxychinon



beweist, abgesehen von dem Ort des Chloratoms, die symmetrische Stellung der übrigen 4 Substituenten, d. h. die Besetzung der Stellen 1, 2, 4, 5 durch die stickstoff- und sauer-

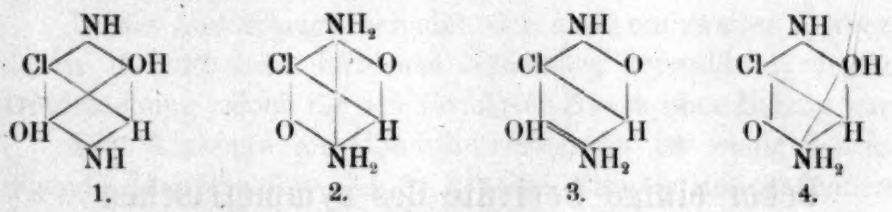
stoffhaltigen Gruppen; lässt jedoch die Frage nach der relativen Stellung (ob ortho, meta oder para) jeweils beider stickstoffhaltiger und beider sauerstoffhaltiger Gruppen unentschieden. Die Anzahl der nach dieser Einschränkung noch möglichen Formeln für das Imid beträgt 12.

2. Die Thatsache, dass die Bildung eines Diacetamido-p-chinons aus dem Tetracetyldiamidohydrochinon möglich



und demnach die Umwandlung zweier in Para-Stellung stehender Oxacetyl-Gruppen in die Chinon-Gruppe erfolgt, während beide Acetamido-Gruppen unangegriffen bleiben, beweist für die Acetamido-Gruppen, und damit für die N-haltigen Gruppen überhaupt, zusammengenommen mit Ueberlegung 1, ebenfalls die Para-Stellung.

Die Anzahl der für das Imid möglichen Formeln reducirt sich dadurch auf die folgenden 4,

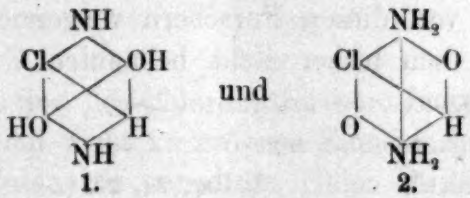


1. 2. 3. 4.

welche unter einander tautomer sind.

Von diesen sind 3 und 4 (wegen der Annahme von Ortho- und Meta-chinonimid-Gruppen, trotz des Vorhandenseins der Möglichkeit, sich in die höher symmetrischen Formen 1 und 2 umzulagern) sehr unwahrscheinlich.

Zwischen Formel 1 und 2 lässt sich dagegen kaum eine Entscheidung treffen und ist es wohl denkbar, dass das Imid je nach den Umständen mit beiden auftritt.



1. 2.

Die Alkalilöslichkeit unter Salzbildung spricht für I, ebenso die Unfähigkeit, mit etwas verdünnten Mineralsäuren Salze zu bilden.

Für Formel II kann die Löslichkeit in sehr concentrirten Mineralsäuren und die Unlöslichkeit in Ammonflüssigkeit und Alkalicarbonaten geltend gemacht werden.

Aus Formel I und II des Chlordioxychinondiimids ergiebt sich die Formel des Chlordiamidohydrochinons eindeutig als

Die in vorliegender Arbeit angewandten Methoden der Constitutionsbestimmung eines Chinonimids haben etwas allgemeinere Bedeutung. So hat der Eine von uns[1]) dieselbe mit Erfolg zur Feststellung der Constitution des Chloranilamids benutzen können. Näheres darüber in einer folgenden Abhandlung.

Freiburg i. B., Univers.-Laborat. im August 1889.

Ueber einige Derivate des symmetrischen Dinitroresorcins;

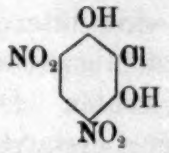
von

Fr. Kehrmann.

Um womöglich den directen Beweis zu liefern, dass das in vorstehender Abhandlung beschriebene Chlordioxychinon wirklich ein Chlorderivat des kürzlich von Nietzki und Schmidt[2]) dargestellten Paradioxychinons ist, habe ich dasselbe auf dem von diesen Forschern vorgezeichneten Wege synthetisch aus dem bisher nicht bekannten Chlordinitroresorcin der Formel

---

[1]) Fr. Kehrmann. [2]) Ber. 21, 2374.



dargestellt, welches durch Chloriren des Typke'schen Dinitroresorcins leicht erhalten werden konnte.

Dasselbe wurde fein gepulvert in Eisessig suspendirt, und langsam etwas mehr als die berechnete Menge mit CO_2 verdünntes Chlorgas unter gleichzeitigem gelinden Erwärmen der Flüssigkeit eingeleitet. Sodann wurde bis zum Verschwinden des Chlorüberschusses gekocht, und das gechlorte Produkt mit Wasser gefällt. Beim Umkrystallisiren aus viel siedendem Alkohol wurden lange, hellgelbe, glasglänzende Prismen erhalten, welche nach 2 maligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 181°–182° zeigten. Dieselben stellen, wie die Analyse bestätigte, das gesuchte Produkt dar:

	Ber. f. $C_6HCl(NO_2)_2(OH)_2$:	Gefunden:
C	30,70	31,07
H	1,28	1,65
Cl	15,13	15,10

In der Mutterlauge befindet sich noch ein zweiter Körper, der in undeutlichen, farblosen Nädelchen krystallisirt, dessen Untersuchung jedoch für den verfolgten Zweck ohne Belang war.

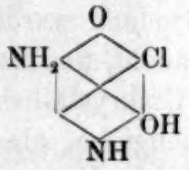
Die Ausbeute an Chlordinitroresorcin ist wenig befriedigend. Dasselbe löst sich in Alkohol, Eisessig und siedendem Wasser weit leichter als das symmetr. Dinitroresorcin. Das neutrale Kaliumsalz bildet gelblichrothe, prismatische Krystalle, welche in Wasser sehr leicht, etwas weniger in Kalilauge löslich sind.

Chlordiamidoresorcin.

Die Reduction des Chlordinitroresorcins muss unter guter Kühlung und mit nicht zu grossem Zinnchlorürüberschuss vorgenommen werden, da sonst das Chlor theilweise oder ganz

durch Wasserstoff ersetzt wird, unter Bildung des Typke'schen Diamidoresorcins. Bei vorsichtig geleiteter Reduction ist dessen Bildung jedoch nicht zu fürchten. Durch Einleiten von HCl-Gas in die entfärbte Lösung erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei langer, farbloser Nadeln, eines Zinndoppelsalzes des Chlordiamidoresorcins. Da sich zeigte, dass die Ausfällung des Zinns und die Isolirung des HCl-Salzes zur Darstellung des

Chloramidooxychinonimids



umgangen werden konnte, so wurden irgend welche weitere Salze des Chlordiamidoresorcins nicht isolirt.

Zur Darstellung des Imids versetzt man entweder eine wässrige Lösung des Zinndoppelsalzes mit Eisenchlorid, oder schüttelt eine ammoniakalische Lösung bis zum Aufhören der O-Absorption mit Luft und säuert dann nicht zu stark mit Salzsäure an. Das Chloramidooxychinonimid scheidet sich in Gestalt braunvioletter, in Wasser und sehr verdünnten Säuren fast unlöslicher Nadeln ab. Durch starke HCl wird es in ein in concentrirter Säure wenig, in verdünnter leicht mit prachtvoll violetter Farbe lösliches, violettschwarze Nädelchen bildendes Salz übergeführt. Es löst sich etwas in starkem Aetzammoniak und kohlensauren Alkalien, äusserst leicht in ätzenden Alkalien mit schön karminrother Farbe. Die hierbei gebildeten, gut krystallisirenden Alkalisalze werden durch starke Lauge in pfirsichblütrothen Nädelchen gefällt und sind in Wasser leicht löslich.

In bester Uebereinstimmung mit der Formel lässt es also die Fähigkeit der Salzbildung mit Säuren und Alkalien gleich deutlich hervortreten und unterscheidet sich hierdurch, sowie durch seine sonstigen Eigenschaften, wie Farbe, Löslichkeitsverhältnisse u. s. w. durchgreifend von dem in der vorausgeschickten Abhandlung beschriebenen Isomeren, dem Oxydationsprodukt des Chlordiamidohydrochinons, dem Chlordioxychinondiimid. In Alkohol, Eisessig ist es spurenweise mit

blauvioletter Farbe löslich, während sich das Chlordioxychinondiimid sehr gut aus siedendem Eisessig umkrystallisiren lässt.

Kurzes Kochen seiner alkalischen, nicht aber seiner sauren Lösung führt es ganz nach Erwarten in dasselbe Chlordioxychinon über, welches zuerst aus dem Chlordioxychinondiimid erhalten wurde.

Die Analyse des bei 120° getrockneten Imids gab folgende Zahlen:

	Ber. f. $C_6H.Cl.O.NH.NH_2.OH$:	Gefunden:
C	41,73	41,93
H	2,89	3,20
N	16,23	16,56
Cl	20,57	21,00

Dasselbe war durch Ueberführen in das Kaliumsalz und Fällen mit Essigsäure gereinigt worden.

Chlordioxychinon aus Chloramidooxychinonimid.

Die purpurrothe Lösung des Imids in verdünnter Kalilauge wurde auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Ammoniak-Entwicklung erwärmt, und durch Alkoholzusatz das Kalisalz des Chinons gefällt. Die wässrige Lösung desselben schied auf Zusatz concentrirter Salzsäure allmählich das Chlordioxychinon in den charakteristischen, blättrigen Krystallen aus, welche die für diese Verbindung bereits angegebenen Eigenschaften zeigten.

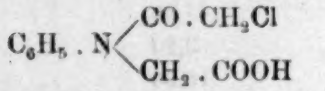
Freiburg i. B., August 1889.

Ueber einige aus den Glycinen derivirende Lactone;

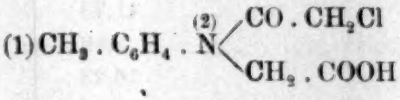
von

P. W. Abenius.

Bei unseren Untersuchungen über Piazinabkömmlinge haben O. Widman und ich Anlass gehabt, die Chloracetylderivate des Phenyl- und o-Tolylglycins:



und

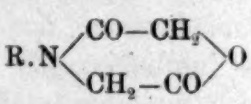


darzustellen.[1])

Diese zwei Körper schienen ein besonderes Interesse zu gewähren, und ich habe sie deshalb zum Gegenstand einer speciellen Untersuchung auch in einer anderen Richtung gemacht.

Bekanntlich haben R. Fittig und seine Schüler durch ihre Untersuchungen dargelegt, dass diejenigen Oxysäuren, in welchen die Hydroxylgruppe in der γ-Stellung steht, äusserst wenig beständig sind und mit der grössten Leichtigkeit in die sogenannten γ-Lactone unter Abspaltung von Wasser übergehen. Weiter hat Wolff,[2]) ein Schüler Fittig's, gezeigt, dass auch δ-Oxysäuren befähigt sind, lactonartige Körper zu liefern, wenn auch der einzige von ihm untersuchte Repräsentant dieser Körperklasse, das δ-Lacton der normalen Capronsäure, nicht mit derselben Leichtigkeit gebildet wird, und nicht dieselbe grosse Beständigkeit, wie die γ-Lactone zeigt.

Würde es nun gelingen, aus den oben erwähnten Chloracetylderivaten des Phenyl- und o-Tolylglycins das Chloratom mit Hydroxyl zu vertauschen, so sollte man auch hier δ-Oxycarbonsäuren erhalten, welche vielleicht in lactonartige Verbindungen von der allgemeinen Formel:



übergeführt werden könnten.

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **38**, 304 u. **40**, 429.

[2]) Ann. Chem **216**, 127.

Von den gewöhnlichen Lactonen würden Verbindungen dieser Zusammensetzung sich dadurch wesentlich unterscheiden, dass ein Glied des sechsgliedrigen Ringes aus einem Stickstoffatom besteht, was diesen Verbindungen ein besonderes Interesse verleihen wird.

Diese Vermuthung habe ich völlig bestätigt gefunden. Die Chloracetglycine verlieren beim Kochen mit Sodalauge sehr leicht das Chlor, welches durch Hydroxyl ersetzt wird, und die so entstandenen Glycolylverbindungen braucht man nur zu erhitzen, um ihre Anhydride zu bekommen, die in manchen Beziehungen an das oben erwähnte δ-Lacton erinnern.

Glycolylphenylglycin:

$$C_6H_5 . N\begin{cases} CO—CH_2OH \\ CH_2—COOH \end{cases}.$$

Chloracetphenylglycin wurde mit überschüssiger, ziemlich concentrirter Sodalösung übergossen, wobei es sich unter starkem Schäumen zu einer klaren Flüssigkeit löste. Dann wurde eine halbe Stunde gekocht, nach welcher Zeit die Reaction beendet war, und die Lösung starke Reaction auf Chlor gab. Nach Erkalten wurde mit Vorsicht Salzsäure im Ueberschuss hinzugesetzt. War das angewandte Chloracetphenylglycin ganz rein, so blieb die Lösung auch nach Zusatz von Salzsäure vollkommen klar, und auch nach längerem Stehen krystallisirte nichts aus. Die Lösung wurde dann mit Aether mehrmals ausgezogen. Beim Abdestilliren des Aethers blieb ein Oel zurück, welches nach kurzer Zeit zu schönen Krystallen erstarrte. Da indessen das Glycolylphenylglycin in Aether sehr schwer löslich ist, so muss man die Extractionen mehrmals wiederholen, um eine befriedigende Ausbeute zu bekommen. Anstatt des Aethers kann man auch Chloroform mit demselben Resultate anwenden. Der so erhaltene Körper wurde durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol mit wenig Alkohol gereinigt.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	120	57,42	57,30 %
H_{11}	11	5,26	5,66 „
N	24	6,70	6,78 „
O_4	64	30,62	—
	209	100,00	

Der Körper ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Benzol schwer löslich. Er lässt sich am besten aus heissem Benzol, welches man mit einigen Tropfen Alkohol versetzt, umkrystallisiren. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt es in schönen, durchsichtigen, rhombischen Tafeln, die oft sehr gross werden, und bei 127°—128° schmelzen. Er ist eine starke Säure, die wohl krystallisirende Salze giebt, und in Alkalicarbonaten unter Kohlensäureentwicklung gelöst wird.

Von den Salzen habe ich folgende analysirt:

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_{10}NO_4)_2Ca + 6H_2O$, wurde erhalten durch Sättigen einer wässerigen Lösung der Säure mit Kalkwasser. Der dabei entstandene krystallinische Niederschlag wurde durch Erwärmen leicht gelöst; und beim Erkalten krystallisirte das Salz in schönen, federförmigen Krystallaggregaten aus. Das Krystallwasser geht beim Erhitzen auf 120° vollständig weg.

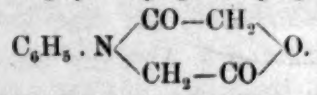
	Berechnet:	Gefunden:
Ca	7,09	7,09 %
H_2O	19,14	19,06 „ .

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_{10}NO_4)_2Ba + 7H_2O$, fällt krystallinisch aus, wenn man eine neutrale Lösung der Säure in Ammoniak mit Chlorbaryum versetzt. Beim Auskrystallisiren aus einer warmen, wässerigen Lösung scheidet es sich in langen Prismen aus, die bei 130° wasserfrei werden.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	20,17	20,29 %
H_2O	18,55	18,30 „ .

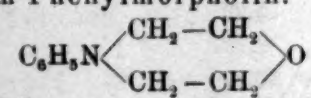
Die Alkalisalze, sowie das Silbersalz sind leicht löslich.

Anhydroglycolylphenylglycin:[1])



Glycolylphenylglycin wurde in einem Reagenzrohre im Schwefelsäurebade auf 160° erhitzt. Die Substanz schmolz

[1]) Hinsichtlich ihrer Constitution zeigt diese Verbindung eine gewisse Analogie mit dem Phenylmorpholin:



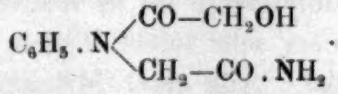
Knorr's (Ber. 22, 2094).

unter langsamer Gasentwickelung, und in den oberen Theilen des Gefässes condensirte sich Wasser. Sobald die Reaction zu Ende war, und das Produkt erkaltete, ging es in eine krystallinische Masse über. Diese wurde in Alkohol, wovon sie schwer aufgenommen wurde, gelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden sich lange, prachtvolle, seideglänzende Nadeln aus, die schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ganz rein waren und bei 169° scharf schmolzen. Die Analyse ergab die von der obigen Formel geforderten Zahlen:

		Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	120	62,83	62,60 %
H_9	9	4,71	5,14 „
N	14	7,33	7,51 „
O_3	48	25,13	—
	191	100,00	

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Benzol ziemlich schwer löslich. Beim Kochen mit Wasser wird sie träge gelöst, und die Lösung nimmt stark saure Reaction an. Man muss desshalb annehmen, dass der Körper beim Kochen mit Wasser ein Molekül Wasser aufnimmt und in die entsprechende Säure verwandelt wird. Eine alkoholische Lösung hat dagegen neutrale Reaction. Von kohlensaurem Natron wird er in der Kälte erst nach längerer Berührung gelöst; wird er dagegen damit erwärmt, so geht er sehr leicht in Lösung.

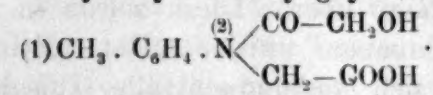
Glycolylphenylglycinamid:



Die oben beschriebene Verbindung wurde in Alkohol gelöst, und in die Lösung trockenes Ammoniakgas eingeleitet, bis die Lösung stark nach Ammoniak roch. Dann wurde die Lösung zwei Tage in einem verschlossenen Gefässe stehen gelassen, und dann zur Trockne verdampft. Dabei blieb ein zäher, syrupöser Körper zurück, der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Er war in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol schwer löslich. Er liess sich am besten aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkrystallisiren, aus welchem Lösungsmittel er sich in rosettenförmig vereinigten, schönen, glänzenden Blättchen, die bei 128°—129° schmolzen, ausschied.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,46	13,27 %.

Glycolyl-o-tolylglycin:



Das Chloracet-o-tolylglycin wurde in überschüssiger Sodalauge gelöst und etwa eine halbe Stunde lang gekocht. Sobald die Lösung erkaltet war, wurde überschüssige Salzsäure hinzugefügt, worauf nach einiger Zeit, wenn die Lösung nicht zu verdünnt war, das Glycolyl-o-tolylglycin in schönen, sechsseitigen Tafeln fast vollständig auskrystallisirte. Es wurde an der Pumpe abfiltrirt, die Mutterlauge genau abgesogen, und dann mit Wasser gewaschen. Weil der Körper in reinem Wasser ziemlich leicht löslich ist, darf man nur mit möglichst wenig Wasser waschen, um nicht eine zu grosse Menge zu verlieren. Aus der Mutterlauge kann man durch Ausschütteln mit Aether noch eine geringe Quantität gewinnen. Zur Analyse wurde der Körper durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Alkohol gereinigt.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{11}	132	59,19	59,41 %
H_{13}	13	5,83	6,47 „
N	14	6,28	6,63 „
O_4	64	28,70	—
	223	100,00	

Das Glycolyl-o-tolylglycin ist in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform sehr leicht löslich. Von Benzol aber wird es schwer gelöst. Aus einer Mischung von Benzol und Alkohol krystallisirt es in langen, dünnen, weissen Nadeln, die bei 143°—144° schmelzen. In Alkalien und Alkalicarbonaten löst es sich unschwer auf, und beim Neutralisiren einer concentrirten Lösung mit Salzsäure fällt es in sechsseitigen Tafeln aus.

Von den wohl krystallisirenden Salzen habe ich folgende analysirt:

Das Kaliumsalz, $C_{11}H_{12}NO_4K + H_2O$, wurde erhalten durch Neutralisiren einer Lösung der Säure in Alkohol mit alkoholischer Kalilauge. Nach kurzer Zeit krystallisirte es in rhombischen Tafeln aus, die ein Molekül Krystallwasser ent-

hielten. In Wasser ist es leicht, in Alkohol schwer löslich. Das Krystallwasser verliert es beim Erhitzen auf 100°.

	Berechnet:	Gefunden:
K	14,00	14,04 %
H_2O	6,45	6,64 „.

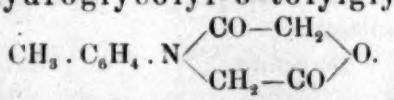
Silbersalz, $C_{11}H_{12}NO_4Ag$. Wenn man eine warme Lösung von dem Kaliumsalze in Wasser mit Silbernitrat versetzt, krystallisirt das Silbersalz in langen, glänzenden Nadeln aus. Das Salz, das wasserfrei ist, ist sowohl in warmem als in kaltem Wasser schwer löslich.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	32,66	32,34 %.

Das Baryumsalz, $(C_{11}H_{12}NO_4)_2Ba + 7H_2O$, wurde erhalten durch Sättigen einer warmen, wässerigen Lösung der Säure mit Baryumhydrat. Das Salz krystallisirte bald in sechsseitigen Tafeln oder Prismen aus. Das Krystallwasser verliert es beim Erhitzen auf 120°.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	19,37	19,23 %
H_2O	17,82	17,49 „.

Anhydroglycolyl-o-tolylglycin:



Wird die oben beschriebene Säure im Schwefelsäurebade auf 160° erhitzt, so schmilzt sie unter starkem Schäumen, während das Wasser sich in den kälteren Theilen des Gefässes absetzt. Nach beendeter Reaction und dem Erkalten der Masse stellt das Produkt ein durchsichtiges Glas dar. Dieses wurde mit Alkohol erwärmt, wobei es leicht in Lösung ging, und aus dieser Lösung krystallisirte der Körper fast vollständig in schönen Prismen aus, die bei 108°—109° constant schmolzen. Die Analyse zeigte, dass ein Molekül Wasser aus einem Molekül Glycolyl-o-tolylglycin fortgegangen war.

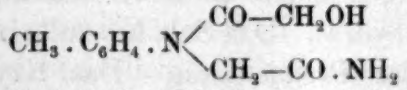
		Berechnet:	Gefunden:
C_{11}	132	64,39	64,55 %
H_{11}	11	5,37	5,74 „
N	14	6,83	7,16 „
O_3	48	22,41	—
	205	100,00	

Das Anhydroglycolyl-o-tolylglycin zeigt hinsichtlich einer Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem oben beschriebenen

Anhydrid des Glycolylphenylglycins. Nur ist es in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leichter löslich. In Wasser wird es beim Kochen gelöst, und die Lösung nimmt saure Reaction an. Wenn das Kochen nicht zu lange fortgesetzt wird, krystallisirt das Anhydrid beim Erkalten theilweise unverändert aus, beim längeren Kochen wird jedoch alles in die Säure verwandelt.

Es löst sich in kaustischen Alkalien schon in der Kälte; von einer kalten Lösung von kohlensaurem Natron wird es erst nach tagelangem Stehen gelöst; erwärmt man aber zum Kochen, so geht es noch unter Kohlensäureentwickelung in Lösung. In beiden Fällen wird das Glycolyl-o-tolylglycin unter Wasseraufnahme regenerirt.

Glycolyl-o-tolylglycinamid:

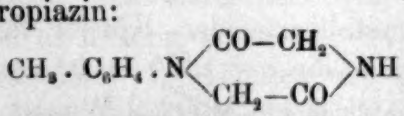


Aus dem Anhydrid des Glycolyl-o-tolylglycins wurde dieser Körper auf ganz dieselbe Weise wie das Amid des Glycolylphenylglycins dargestellt. Nach Verdampfen des alkoholischen Ammoniaks wurde der Rückstand aus heissem Alkohol, worin er leicht löslich war, umkrystallisirt. Aus der erkalteten Lösung schied sich der Körper in rhombischen Tafeln aus, die bei 152° schmolzen.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{11}	132	59,46	59,22 %
H_{14}	14	6,31	6,54 „
N_2	28	12,61	12,80 „
O_3	48	21,62	—
	222	100,00	

Durch Einwirkung von Säuren, sowie Alkalien wird der Körper leicht zersetzt.

Ich habe einen Versuch gemacht, aus diesem Körper das o-Tolyldiacidihydropiazin:



darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde er im Schwefelsäurebade bis auf 180° erhitzt. Bei dieser Temperatur trat eine langsame Zersetzung unter Braunfärbung und Ammoniakentwickelung ein, aber es wurde keine Wasserabspaltung beobachtet, obgleich längere Zeit erhitzt wurde, und nach Umkrystallisiren des Rückstandes erwies er sich zum grössten Theil als unverändertes Amid.

Upsala, Universitätslaboratorium, September 1889.

Beiträge zur Kenntniss der Sulfonverbindungen;

von

Robert Otto.[1])

Der Beginn der experimentellen Arbeiten, welche der nachstehenden Abhandlung zur Grundlage dienen, reicht in eine Zeit zurück, wo unsere Kenntnisse von den Disulfonen, d. h. denjenigen Verbindungen unter den Sulfonen im weiteren Sinne, worin das kennzeichnende Radical Sulfonyl, SO_2, zweimal enthalten ist, sich auf solche beschränkte, welche die Sulfonylgruppen entweder mit einem zweiwerthigen und zwei einwerthigen Alkoholradicalen, wie das Aethylendiphenylsulfon:

$$\begin{array}{l} CH_2-SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2-SO_2C_6H_5 \end{array},$$

oder mit zwei zweiwerthigen Alkylen, wie das Diäthylendisulfon:

$$\begin{array}{l} CH_2-SO_2CH_2 \\ | \qquad\quad\;\; | \\ CH_2-SO_2CH_2 \end{array},$$

verbunden enthalten.[2])

Ausser diesen auf den einen oder anderen der Typen:

$$\overset{II}{R}\begin{cases} SO_2\overset{I}{R} \\ SO_2\overset{I}{R} \end{cases}, \qquad \overset{II}{R}\begin{cases} SO_2 \\ SO_2 \end{cases}\overset{II}{R}$$

zurückführbaren Disulfonen, worin die Gruppen:

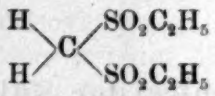
$$\begin{array}{l} -SO_2\overset{I}{R} \\ -SO_2\overset{I}{R} \end{array}, \text{ resp. } \begin{array}{l} -SO_2 \\ -SO_2 \end{array}\overset{II}{R}$$

mit zwei Kohlenstoffatomen in Verbindung stehen, sah nun aber die Theorie auch solche voraus, in denen jene Radicale, wie in dem Diäthylsulfonmethan:

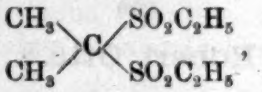
---

[1]) Ein grosser Theil der Versuche, welche dieser Abhandlung zu Grunde liegen, wurde im vorigen Jahre in dem Gewande einer Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doctorwürde der philosophischen Fakultät zu Erlangen von H. Engelhardt vorgelegt und veröffentlicht.

[2]) R. Otto: Beiträge zur Kenntniss der Disulfone, dies. Journ. [2] **30**, 171 u. 321; Derselbe: Zur Kenntniss der Disulfone der Formel $\overset{II}{R}\overset{I}{R}_2(SO_2)_2$ und $\overset{II}{R}_2(SO_2)_2$, dies. Journ. [2] **36**, 433. In dieser Abhandlung muss es auf S. 441 Z. 16 v. u. Bromäthyl statt Bromäthylen heissen



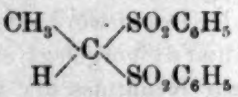
oder dem Diäthylsulfondimethylmethan:



nur mit je einem Kohlenstoffatome unmittelbar verbunden sind. Nachdem die von mir gefundene Synthese der Monosulfone aus den Monohalogensubstituten von Kohlenwasserstoffen und den Alkalisalzen von Sulfinsäuren sich in der erforderlichen Abänderung auch brauchbar für die Synthese der Disulfone der beiden ersten Kategorien erwiesen hatte, z. B. nachgewiesen war, dass leicht und glatt das Aethylendiphenylsulfon aus Bromäthylen und benzolsulfinsaurem Natrium, das Diäthylendisulfon aus Bromäthylen und äthylendisulfinsaurem Natrium entsteht, lag es nahe, die in entsprechender Weise abgeänderte Methode auch auf die Synthese der Disulfone der letzten Kategorie anzuwenden.

Es ergab sich jedoch bei allen in dieser Richtung angestellten Versuchen, dass bei der Einwirkung von sulfinsauren Alkalisalzen auf Dihalogensubstitute von Kohlenwasserstoffen, in welchen die Halogenatome mit einem Kohlenstoffatome verbunden sind, entsprechende Disulfone nicht entstehen, dass vielmehr, wie später ausführlich dargelegt werden soll, nur das eine Halogenatom durch $SO_2\overset{I}{R}$, das andere aber unter Umständen durch H ersetzt wird, wobei sich dann Monohalogensubstitute von Monosulfonen bilden.

Inzwischen wurden von E. Baumann und seinen Schülern[1]) die gesuchten Disulfone durch Oxydation der aus Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren sich ergebenden Mercaptanderivate dargestellt, z. B. das Diäthylsulfonmethan aus dem Orthothioameisensäureäther, das Diäthylsulfondimethylmethan aus dem Dithioäthyldimethylmethan, das Aethylidendiphenylsulfon:



aus dem Aethylidendithiophenyl, dem Produkte der Vereinigung

[1]) E. Baumann: Ueber Disulfone, Ber. 19, 2806. — E. Baumann u. R. Escales: Ueber einige Disulfone, das. 19, 2814.

von 1 Mol. Acetaldehyd mit 2 Mol. Thiophenol unter Austritt von 1 Mol. Wasser.

Nun hatte S. Gabriel[1]) gezeigt, dass die Monohalogensubstitute der Säuren der aliphatischen Reihe bei der Einwirkung von sulfinsauren Alkalisalzen leicht ihr Halogen gegen $\overset{I}{R}SO_2$ austauschen, und R. Otto[2]) gefunden, dass die so entstehenden, den Ketonsäuren vergleichbaren Sulfoncarbonsäuren mehr oder weniger leicht unter der Einwirkung von Alkalien eine der „Ketonspaltung" jener vergleichbare „Sulfonspaltung" erleiden. Hiernach lag es nahe, zu versuchen, ob sich nicht aus den in Betracht kommenden Dihalogensubstituten der Säuren der aliphatischen Reihe oder aus deren Estern nach der Gabriel'schen Methode Carbonsäuren von Disulfonen und aus diesen dann auf dem Wege der Sulfonspaltung die gesuchten Disulfone würden darstellen lassen.

So konnte z. B. dichloressigsaures Natrium mit benzolsulfinsaurem Natrium gemäss der Gleichung:

$$CHCl_2 . COONa + 2C_6H_5SO_2Na = 2NaCl + CH . (SO_2C_6H_5)_2 . COONa$$

diphenylsulfonacetsaures Natrium und dieses dann Diphenylsulfonmethan geben:

$$CH(SO_2C_6H_5)_2 . COONa + H_2O = CH_2(SO_2C_6H_5)_2 + CO_3HNa.$$

Diese Versuche, welche, wie unten gezeigt werden wird, gleich den schon angedeuteten, von dem gewünschten Erfolge nicht gekrönt werden sollten, mussten, gleichgültig wie sie ausfallen mochten, zur Erweiterung unserer Kenntnisse von jenen den Ketonsäuren sich an die Seite stellenden Sulfoncarbonsäuren beitragen und so dem Verfasser dieser Abhandlung, welcher damals bereits das Studium der genannten Säuren begonnen und sich die Aufgabe gestellt hatte, dasselbe möglichst zu erschöpfen, aus mehrfachen Gründen interessant erscheinen. Die, wie gesagt, zunächst nur zur Lösung des Problems der Synthese der erwähnten Disulfone, wie zur Erweiterung der Kenntnisse von den alkylsulfonirten Säuren unternommenen Versuche gaben aber auch Anregung zu

[1]) Ueber die Darstellung von Sulfonacetsäuren, Ber. **14**, 833.

[2]) Ueber Bildung von Sulfonen aus alkylsulfonirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$, Ber. **18**, 154.

weiteren Versuchen, welche im Nachstehenden ebenfalls und zwar, um ein möglichst vollständiges Bild von dem jeweiligen Standpunkte unserer Kenntnisse über die in Rede stehenden Verbindungen zu geben, unter Hinweis auf frühere bezügliche zerstreute Veröffentlichungen und, wo es angemessen ist, unter Vervollständigung dieser besprochen werden sollen.

Erst nachdem so die Entstehungsweise und der Inhalt der Abhandlung kurz entwickelt worden ist, erscheint es angezeigt, zu der Besprechung der einzelnen Versuche zu schreiten.

I. Verhalten sulfinsaurer Alkalisalze gegen mehrfach halogensubstituirte Kohlenwasserstoffe, in denen die Halogenatome mit einem Kohlenstoffatome verbunden sind.

A. Versuche mit Disubstituten.

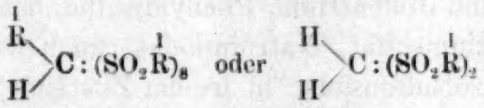
1. Methylenjodid und sulfinsaures Salz.

Bereits im Jahre 1884 fanden A. Michael und G. M. Palmer[1]), dass sich gegenüber benzolsulfinsaurem Natrium die beiden Jodatome des Methylenjodids ganz verschieden verhalten. Während das eine dieser schon beim Erhitzen der Verbindung mit einer alkoholischen Lösung von Sulfinsäuresalz unter gewöhnlichem Druck leicht und glatt durch das Radical $SO_2C_6H_5$, also unter Bildung des Monojodsubstitutes des Methylphenylsulfons ersetzt wird, verhält sich das zweite unter diesen Umständen völlig indifferent gegen benzolsulfinsaures Salz. Erst unter Druck und bei etwa 180° wirkt dieses auf Jodmethylphenylsulfon ein, keineswegs entsteht dann aber Methylendiphenyldisulfon, sondern Methylphenylsulfon. Ebenso bei Einwirkung von Natriumäthylat, Natriummethylat oder Natriumphenylat auf das Substitut. Der Verlauf dieser interessanten und auffallenden Reaction wurde später auf Veranlassung R. Otto's und in Gemeinschaft mit diesem von H. Engelhardt aufgeklärt.[2]) Es zeigte sich, dass bei der

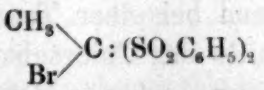
[1]) On the action of sodium-phenylsulphinate on methylene jodide. Amer. chem. Journ., **6**, 253; Ber. (Ref.) **18**, 65.

[2]) Ueber den Vorgang bei der Bildung von Monosulfonen aus deren Monohalogensubstituten und sulfinsauren Salzen sowie Alkoholaten. Ber. **21**, 652.

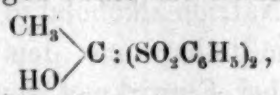
Bildung des Monosulfons aus dessen Jodsubstitut und Sulfinsäuresalz oder Natriumalkoholaten Vorgänge stattfinden, die denen an die Seite gestellt werden können, welche kurz zuvor E. Fromm[1]) für die Monohalogensubstitute der dem Typus:



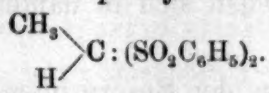
angehörenden Disulfone nachgewiesen hatte. Diese Verbindungen spalten nämlich ihr Halogenatom ausnehmend leicht, schon unter der Einwirkung von kochender, wässriger Kalilauge ab, aber gegen Erwarten nicht unter Bildung der entsprechenden Hydroxylsubstitute, sondern unter Rückbildung der Sulfone, aus welchen sich jene auf dem Wege der Substitution unschwer erzeugen lassen. So entsteht z. B. aus dem Aethylidendiphenylsulfonbromid:



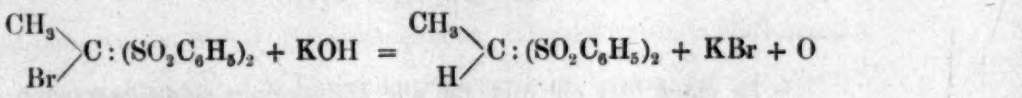
unter jenen Bedingungen nicht der Alkohol:



der bei normalem Verlaufe der Reaction erwartet werden durfte, sondern Aethylidendiphenylsulfon:



Diese eigenthümliche und seltene Art von Reduction beruht auf einer Zerlegung des vorhandenen Wassers, wobei der Wasserstoff an Stelle des Halogens tritt, der Sauerstoff hingegen, Mangels eines anderen leichter oxydirbaren Körpers, einen erheblichen Theil des regenerirten Sulfons, sogar unter Bildung von Schwefelsäure zerstört. Die erste Phase der Reaction lässt sich durch die Gleichung:



veranschaulichen.

Ganz ähnliche Vorgänge liessen sich nun bei der Bildung des Methylphenylsulfons aus seinem Monojodsubstitute und

[1]) Zur Kenntniss der Disulfone; Ber. 21, 185.

benzolsulfinsaurem Natrium oder Natriumalkoholaten nachweisen. So wurden z. B. unter den Produkten der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf jenes Substitut bei etwa 200° im geschlossenen Rohr und in Weingeist, ausser Methylphenylsulfon und Jodnatrium, Phenyldisulfid, benzolsulfonsaures Natrium, Natriumsulfat, Natriumjodat, auch Jod, Jodwasserstoffsäure, Benzolsulfonsäure in freiem Zustande, sowie Aether, Aethylphenylsulfid und Thiophenol nachgewiesen. Dass bei der Reaction ein nicht unbeträchtlicher Theil des Sulfons sofort wieder oxydirt wird, darauf weist, ausser der entstandenen Schwefelsäure, die im Vergleiche zu dem angewandten Jodmethylphenylsulfon geringe Ausbeute an Sulfon hin. Noch leichter als durch benzolsulfinsaures Salz liess sich durch Natriumäthylat das Jodmethylphenylsulfon zu Methylphenylsulfon reduciren. Die Reaction vollzog sich schon unter gewöhnlichem Drucke und bei einer Temperatur von 70°—80°. In gleicher Weise wurde das Chlorsubstitut des Methylphenylsulfons, wie auch die entsprechende Paratolylverbindung, durch sulfinsaures Salz oder Natriumalkoholat in Sulfon verwandelt, und ebenso entstand unmittelbar aus dem Dichlorsubstitut des Methylphenylsulfons bei Einwirkung von Natriumäthylat, wie vorauszusehen war, Methylphenylsulfon, neben Oxydationsprodukten, unter welchen sich in namhafter Menge Schwefelsäure befand.

Bevor ich mich zu der Besprechung einer neuen Versuchsreihe wende, sollen hier die Resultate der krystallographischen Untersuchung des Methylphenylsulfons, Methylparatolylsulfons und deren Jodsubstitute mitgetheilt werden, welche Herr Dr. L. Brugnatelli, z. Z. beschäftigt am mineralogischen Institute der Universität zu Pavia, im mineralogischen Institute der Universität zu München unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. Groth gütigst vorgenommen hat.[1])

---

[1]) Es möge hier ein und für alle Male gesagt sein, dass auch die Mehrzahl der weiteren krystallographischen Mittheilungen in dieser Abhandlung auf Untersuchungen des Hrn. Brugnatelli beruhen. Die mir durch Hrn. Groth übermittelten Resultate dieser Untersuchungen werde ich in der Regel möglichst wortgetreu wiedergeben.

Methylphenylsulfon.

Grosse, stark glasglänzende, vollkommen durchsichtige, rhomboëderähnliche Krystalle.

Monosymmetrisch:

$a : b : c = 0{,}8313 : 1 : 0{,}2948$

$\beta = 87^\circ\ 50\frac{1}{2}'$.

Beobachtete Formen: (110) ∞P, (010) $\infty \breve{P} \infty$, (100) $\infty \breve{P} \infty$, ($\bar{1}01$) $\breve{P} \infty$, (101) $-\breve{P} \infty$, (141) $4\breve{P}4$.

(110) (100) = 39° 43′

($\bar{1}01$) ($\bar{1}00$) = 72° 24′

(101) (100) = 68° 34′

Keine Spaltbarkeit.

Optische Axenebene ⊥ Symmetrieebene. Doppelbrechung stark negativ.

Monojodmethylphenylsulfon.

Lebhaft glasglänzende Krystalle.

Monosymmetrisch. Vollkommen isomorph mit dem Monobrommethylphenylsulfon (s. unten).

$a : b : c = 1 : 0{,}7961 : 0{,}4591$

$\beta = 89^\circ\ 0'$.

Dieselben Formen wie die Bromverbindung.

(110) (010) = 39° 6′

(001) (011) = 29° 28′

(110) (001) = 89° 22′

Optisches Verhalten wie die entsprechende isomorphe Bromverbindung (s. unten).

Methylparatolylsulfon.

Ziemlich kleine, aber sehr glänzende Krystalle, entweder prismatisch oder tafelförmig nach (100).

Monosymmetrisch.

$a : b : c = 2{,}3792 : 1 : 0{,}7226$

$\beta = 83^\circ\ 25'$.

Beobachtete Formen: (100) $\infty \breve{P} \infty$, (110) ∞P, (001) $o P$, ($\bar{2}01$) $2\breve{P} \infty$, (111) $-P$.

(110) (100) = 67° 4′

(100) (001) = 83° 25′

(110) (111) = 50° 28′

Optische Axenebene ⊥ Symmetrieebene. Doppelbrechung stark positiv.

Anmerkung. Die Krystalle zeigen mit der entsprechenden Phenylverbindung Aehnlichkeit des Axenverhältnisses $a : c$, welche ersichtlich wird, wenn man die erstere = 1 setzt, denn alsdann ergiebt sich:

Phenylverbindung $a : b : c = 1 : 1{,}2129 : 0{,}3547$,

Tolylverbindung $1 : 0{,}4203 : 0{,}3038$.

Monojodmethylparatolylsulfon.

Sehr feine Nadeln. Aus Essigäther erhält man auch etwas dickere Prismen, aber stets von langprismatischer Form. Glasglänzend.

Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}3290 : 1 : 0{,}4071$$
$$\beta = 86° 28\tfrac{1}{3}'.$$

Beobachtete Formen: (110) ∞P, (100) $\infty P \infty$, (201) $-2P\infty$, (011) $P\infty$.

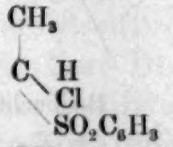
$$(110) : (100) = 52° 48'$$
$$(011) : (\bar{1}10) = 74° 36'$$
$$(011) : (0\bar{1}1) = 44° 14'.$$

Optische Axenebene || Symmetrieebene. Doppelbrechung stark positiv.

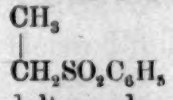
Anmerkung. Da keine Isomorphie der Verbindung mit dem entsprechenden Chlorsubstitute (s. unten) vorhanden ist, liegt jedenfalls eine Dimorphie vor. Die gleiche Erscheinung wiederholt sich bei den beiden unten zu besprechenden Dihalogenderivaten.

2. Aethylidenchlorid und sulfinsaures Salz.

Wenn nun auch den oben entwickelten Thatsachen gegenüber wenig Aussicht dazu vorhanden war, dass sich ein dem Methylenjodid vergleichbares Dihalogensubstitut des nächsten Homologen des Sumpfgases, z. B. das Aethylidenchlorid, gegenüber sulfinsauren Alkalisalzen anders als das Methylenjodid verhalten würde, vielmehr es von vornherein als in hohem Grade wahrscheinlich angenommen werden konnte, dass zwischen beiden Verbindungen in dieser Beziehung Analogie stattfinden würde, so dass dann das Aethylidenchlorid durch benzolsulfinsaures Salz nur in Aethylidenchlorphenylsulfon:



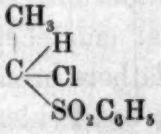
und eventuell schliesslich in Aethylphenylsulfon:



keineswegs aber in Aethylidendiphenylsulfon verwandelt werden musste, so schien es doch immerhin nicht überflüssig, den einschlägigen Versuch anzustellen, schon um festzustellen, ob das eine der beiden Halogenatome in dem Aethanderivate noch ebenso leicht des Austausches gegen $SO_2\overset{1}{R}$ fähig sei, als in dem Methansubstitute, oder ob nicht vielleicht an ihm in dieser

Beziehung eine Aenderung, bedingt dann durch den Eintritt der Methylgruppe, sich vollzogen habe. So wurde denn der Versuch angestellt. Nachdem sich gezeigt hatte, dass Aethylidenchlorid und benzolsulfinsaures Natrium in alkoholischer Lösung bei Wasserbadwärme und unter gewöhnlichem Drucke nicht in Wechselwirkung treten, wurden beide Verbindungen, im Verhältnisse von 1 Mol. zu 2 Mol. in Alkohol und in geschlossener Röhre einige Stunden auf 150°—160° erhitzt. Nun hatte sich reichlich Chlornatrium abgeschieden, und beim Oeffnen der Röhre entwich ein mit grüner Flamme brennbares Gas, unzweifelhaft Chloräthyl. Der Inhalt der Röhre in Wasser gegossen, schied eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit (f) ab, welche im Wesentlichen eine Lösung von reichlich Phenyldisulfid, kleinen Mengen Benzoldisulfoxyd und eines bei 52° schmelzenden, chlorhaltigen Körpers in Aethyläther und unverändert gebliebenem Aethylidenchlorid darstellte. Jene blieben nach dem Verjagen des Lösungsmittels in Gestalt einer krystallinischen, von einem dicken, braunen Oele durchtränkten Masse zurück und liessen sich nach dem Entfernen des Oeles mittelst einer porösen Thonplatte durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol reinigen, sowie trennen. Die bei 52° schmelzende chlorhaltige Verbindung wurde in so geringen Mengen erhalten, dass auf eine Analyse derselben verzichtet werden musste.

Trotzdem darf aber, namentlich in Anbetracht dessen, dass, wie unten gezeigt werden wird, unter den Produkten der Einwirkung von toluolsulfinsaurem Natrium auf Aethylidenchlorid völlig exact Aethylidenchlortolylsulfon nachgewiesen werden konnte, angenommen werden, dass die in Rede stehende Verbindung das entsprechende Aethylidenchlorphenylsulfon:



darstellte. Für diese Annahme spricht auch die Uebereinstimmung aller ihrer äusseren Eigenschaften mit denen der aus a-Dichlorpropionsäure- und benzolsulfinsaurem Salz, sowie aus α-Phenylsulfonpropionsäure und Chlor entstehenden und unten näher zu beschreibenden chlorhaltigen Verbindung.

Die von f getrennte, wässrige und stark sauer reagirende Flüssigkeit hinterliess nach dem Absättigen mit Natriumcarbonat ein Gemenge von unverändertem sulfinsaurem Salz mit Chlornatrium und sulfonsaurem Natrium. Auf Sulfat wurde leider nicht geprüft.

Nach diesem Befunde darf angenommen werden, dass benzolsulfinsaures Natrium nur ausserordentlich schwierig mit dem Aethylidenchlorid in Wechselwirkung tritt, so dass sich nur ganz geringfügige Mengen von Aethylidenchlorphenylsulfon gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \;\; Cl_2 \end{array} + C_6H_5SO_2Na = NaCl + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C \begin{cases} H \\ SO_2C_6H_5 \\ Cl \end{cases} \end{array},$$

vorwiegend hingegen Verbindungen bilden, welche auf Nebenreactionen zurückgeführt werden müssen. Was die Entstehung des Benzoldisulfoxyds und der Benzolsulfonsäure anbelangt, so verweise ich auf das, was ich später hinsichtlich der Bildung dieser Verbindungen aus Benzalchlorid und sulfinsauren Alkalisalzen sagen werde. Das Benzoldisulfid kann, wie ebenfalls später gezeigt werden wird, als ein Produkt der Einwirkung von Benzolsulfhydrat auf Benzolsulfinsäure und auch Benzoldisulfoxyd angesehen werden. Wie beim Erhitzen von Benzalchlorid und benzolsulfinsaurem Natrium in Weingeist nachgewiesener Maassen Benzaldehyd und Benzolsulfhydrat sich bilden, wie unten gezeigt werden wird, so könnte wohl im vorliegenden Falle aus dem Aethylidenchlorid entweder unter der Einwirkung des Wassers allein oder unter der des sulfinsauren Alkalis, welches dann wie freies Alkali wirken würde, oder aber auf beiderlei Weise Acetaldehyd und sodann unter der Einwirkung dieses Reductionsmittels aus der freien Benzolsulfinsäure Benzolsulfhydrat entstehen. Ueber die Entstehung des Chloräthyls und Aethyläthers brauche ich wohl keine Worte zu verlieren. Was endlich das Fehlen von Aethylphenylsulfon, welches sich schliesslich auf dem Wege der Reduction aus dem Aethylidenchlorphenylsulfon bilden müsste, unter den Produkten der Einwirkung von Aethylidenchlorid und benzolsulfinsaurem Natrium anbelangt, so darf dieses in Anbetracht der nachgewiesenen und später noch ausführlicher zu besprechenden

Beständigkeit des Aethylidenchlorphenylsulfons gegen sulfinsaures Alkali nicht Wunder nehmen. Uebrigens ist aus dem Nichtauffinden des Aethylphenylsulfons nicht bestimmt zu folgern, dass die Verbindung überhaupt nicht unter den Reactionsprodukten enthalten war, vielmehr können sich recht wohl kleine Mengen derselben dem Nachweise entzogen haben, zumal bei dem damaligen Standpunkte der Arbeit darauf nicht besonders Acht gegeben wurde und die Verbindung bei ihrem niedrigen Schmelzpunkte (42°) und ihrer Leichtlöslichkeit mit den oben erwähnten öligen Reactionsproducten leicht entfernt sein konnte.

Weit reactionsfähiger als Aethylidenchlorid und benzolsulfinsaures Natrium erwiesen sich Aethylidenchlorid und p-toluolsulfinsaures Natrium gegen einander. Aus dem in Wasser unlöslichen Produkte, welches beim Erhitzen von 2,5 Grm. Aethylidenchlorid mit 4,5 Grm. toluolsulfinsauren Natriums in Alkohol und in geschlossener Röhre während fünf Stunden auf 150° erhalten wurde, konnten mittelst des im vorigen Abschnitt angegebenen Verfahrens mit Leichtigkeit einige Decigramm eines Körpers isolirt werden, dessen Chlorgehalt und Eigenschaften denselben als völlig identisch erscheinen liessen mit dem bei Einwirkung von α-dichlorpropionsaurem Natrium und toluolsulfinsaurem Natrium, wie auch aus Chlor und α-Tolylsulfonpropionsäure entstehenden, bei 48° schmelzenden Aethyliden-p-tolylsulfon.

	Ber. f. $CH_3 . CHClSO_2C_7H_7$:	Gefunden:
Cl	16,3	16,1 %.[1])

[1]) Ich kann nicht unerwähnt lassen, dass in den bei einem Versuche erhaltenen Reactionsprodukten Tolylsulfonacetsäure nachgewiesen wurde. Es ist dabei zu bemerken, dass die Flüssigkeit, welche durch mehrtägiges Erhitzen von Aethylidenchlorid (20 Grm.) mit toluolsulfinsaurem Natrium (36 Grm.) in Alkohol am Rückflusskühler sich ergab, erst nach etwa zweijähriger Aufbewahrung in einem Gefässe mit Korkverschluss zur weiteren Verarbeitung gelangte. Die genannte Verbindung wurde in einer Menge von 1—2 Grm. aus den in Wasser löslichen Produkten dargestellt. Sie bildete dicke, rhombische Tafeln, welche bei 117°—118° schmolzen und durch Kali in bei 86°—87° schmelzendes Methyltolylsulfon übergeführt wurden. Wie entstand hier die alkylsulfonirte Säure?

Die Ergebnisse der unter 1 und 2 angeführten Versuche zeigen, dass, während sich gegen sulfinsaures Alkali das eine Halogenatom in den Disubstituten des Methans ausserordentlich reactionsfähig verhält, dieses in den entsprechenden Aethansubstituten, d. h. in denen vom Typus des Aethylidenchlorids kaum noch des Austausches gegen $SO_2\overset{I}{R}$ bei Einwirkung von Sulfinsäuresalz fähig ist[1]), mit anderen Worten, die Aufnahme des Radicals CH_3 in das Molekül der Dihalogensubstitute des Methans verringert die in Rede stehende Reactionsfähigkeit des einen in Betracht kommenden Halogenatoms erheblich, drückt sie gegenüber benzolsulfinsaurem Natrium sogar fast auf Null herab. Wir werden später sehen, dass auch gegenüber α-dichlorpropionsaurem Alkali dieses Sulfinsäuresalz weit weniger wirksam ist als die entsprechende p-Tolylverbindung.

3. Benzalchlorid und sulfinsaures Salz.

10 Grm. Benzalchlorid (1 Mol.) wurden mit 20 Grm. benzolsulfinsaurem Natrium[2]) (beiläufig 2 Mol.) in Alkohol am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Da die Flüssigkeit bald sauere Reaction annahm, so wurde sie mit

---

[1]) Streng genommen liessen sich hier Methylenjodid und Aethylidenchlorid nicht mit einander vergleichen; es ist aber wohl kaum anzunehmen, dass hinsichtlich der Reactionsfähigkeit des sulfinsauren Alkalis gegen Aethylidenjodid und Aethylidenchlorid ein beachtenswerther Unterschied nachgewiesen werden würde.

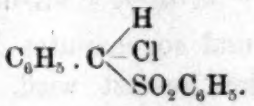
[2]) Zur Vervollständigung der in der Abhandlung von R. Otto und W. Otto: Beiträge zur Kenntniss der Sulfonketone (dies. Journ. **36**, 40) auf S. 402 u. 403 über die krystallographischen Eigenthümlichkeiten des benzolsulfinsauren Natriums gemachten Mittheilungen hat mir neuerdings Herr Prof. Groth noch folgendes mitgetheilt.

Benzolsulfinsaures Natrium.

Monosymmetrisch. Combination von (010)(∞P∞ und (001) oP in Form rectangulärer Prismen, deren Ende ein sehr stumpfes Prisma (110) bildet. Durch (001) treten beide optische Axen am Rande des Gesichtsfeldes aus; Axenebene senkrecht zur Symmetriebene; 1. Mittellinie nahe senkrecht zu (001).

Das Axenverhältniss liess sich nicht feststellen, weil die Krystalle zu matt und flächenarm sind.

kohlensaurem Natrium neutralisirt, was nach einiger Zeit, wo abermals stark saure Reaction nachzuweisen war, und so oft wiederholt wurde, bis dauernd neutrale Reaction eintrat. Nun wurde der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und ohne weiteres ausgeäthert. Das, was von dem in Wasser Unlöslichen der Aether nicht aufnahm, war eine schwer in heissem Alkohol, leicht aber in siedendem Eisessig lösliche krystallinische Masse, die aus letzterem in kleinen, breiten Nadeln von lebhaftem Glasglanze sich abschied, welche unter dem Mikroskope als quirlförmige Durchkreuzungszwillinge erschienen, deren krystallographische Entzifferung wegen ihrer Kleinheit nicht möglich war. Dieselben besassen die Zusammensetzung eines Monophenylsubstitutes des Benzylchlorids, kurz, wenn man das Radical $C_6H_5.CH$, als Benzyliden) bezeichnen will, des Benzylidenchlorphenylsulfons:



	Berechnet:	Gefunden:
C	58,6	58,2 %
H	4,1	4,0 „
Cl	13,3	13,2 „
S	12,0	—
O_2	12,0	—
	100,0	

Die ätherische Lösung hinterliess eine namhafte Menge eines von wenig Krystallen durchsetzten Oeles, welches im wesentlichen aus Benzaldehyd, kleinen Mengen Benzoldisulfoxyds, Thiophenols, Phenyldisulfids, und des nicht völlig in Aether unlöslichen Benzylidenchlorphenylsulfons bestand. Die wässrige Flüssigkeit enthielt neben Chlornatrium benzolsulfonsaures Natrium und auch unverändertes benzolsulfinsaures Salz. Hiernach verläuft der Process zwischen dem benzolsulfinsauren Natrium und dem Benzalchlorid im wesentlichen den oben erwähnten Vorgängen analog. Die Bildung des Benzaldehyds und der anderen Nebenprodukte ist darauf zurückzuführen, dass das sulfinsaure Salz auf das Benzalchlorid wie ein Aetz-

alkali einwirkt. Wenn sich demnach Benzalchlorid und sulfinsaures Salz im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5 . CHCl_2 + 2C_2H_5SO_2Na + H_2O = C_6H_5 . CHO + 2NaCl + 2C_6H_6SO_2$$

unter Mitwirkung von Wasser umsetzen und die dabei resultirende freie Sulfinsäure immer wieder durch Natriumcarbonat in Salz übergeführt wird, so begreift sich, dass eine gegebene Menge des sulfinsauren Salzes in der Lage sein müsste, unbegrenzte Mengen von Benzalchlorid in Benzaldehyd zu verwandeln. Und in der That vermag das Salz unter den erwähnten Umständen leicht grosse Mengen des Chlorids in Aldehyd überzuführen, wie besondere Versuche ergeben haben. Dass der Wirkung des Salzes gewisse Grenzen gesteckt sind, beruht darauf, dass ein gewisser Theil der freien Sulfinsäure sich in der alkoholischen Flüssigkeit gemäss der Gleichung:

$$3C_6H_6SO_2 = C_6H_6SO_3 + C_{12}H_{10}S_2O_2 + H_2O$$

in Benzolsulfonsäure und sogenanntes Benzoldisulfoxyd spaltet und so ausser Reaction gesetzt wird. Dadurch erklärt sich auch in ganz ungezwungener Weise das Vorkommen dieser Verbindungen unter den Reactionsprodukten. Nimmt man nun weiter an, dass Benzaldehyd Benzolsulfinsäure zu Benzolsulfhydrat zu reduciren vermag, wobei es selbst in Benzoësäure übergeführt werden müsste[1]), so erklärt sich auch die Entstehung von Benzoldisulfid bei dem in Rede stehenden Processe in einfachster Weise. Denn Benzolsulfhydrat und Benzolsulfinsäure setzen sich unter Umständen, wie längst bekannt ist, leicht nach Gleichung:

$$C_6H_6SO_2 + 3C_6H_6S = 2(C_6H_5)_2S_2 + 2H_2O$$

zu Benzoldisulfid um, wie auch Benzoldisulfoxyd und Benzolsulfhydrat nach Gleichung:

$$C_{12}H_{10}S_2O_2 + 4C_6H_6S = 3(C_6H_5)_2S_2 + 2H_2O,$$

unter Bildung von Disulfid auf einander einzuwirken vermögen.

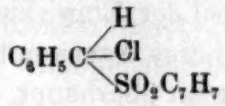
Ganz analog, nur wieder etwas reactionsfähiger verhielten sich paratoluolsulfinsaures Natrium und Benzalchlorid gegen einander. Bei dem betreffenden, genau nach dem Vorgange des zuletzt besprochenen angestelltem und durchgeführ-

[1]) Es wurde leider unterlassen, die Reactionsprodukte auf diese Säure zu untersuchen.

tem Versuche wurden als Produkte nachgewiesen, ausser Chlornatrium und Benzaldehyd, toluolsulfonsaures Salz, Toluoldisulfid, Toluolsulfhydrat, Toluoldisulfoxyd und das in Aether, wie in Alkohol schwer lösliche Monotolylsulfonsubstitut des Benzylchlorids.

Dieses Benzylidenchlor-p-tolylsulfon schied sich aus heissem Eisessig, worin es reichlich löslich war, in kleinen, gelblichweissen, glasglänzenden Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 203° gefunden wurde.

Seine Zusammensetzung entsprach der Formel:



	Berechnet:	Gefunden:		
C	59,8	59,1	59,4	—
H	4,6	4,8	4,8	—
Cl	12,7	—	—	12,36
S	11,4	—	—	—
O_2	11,5	—	—	—
	100,0			

Versuche der Reduction der beiden aus Benzalchlorid und sulfinsauren Salzen erhaltenen Benzylidenverbindungen zu Benzylphenylsulfon, respective Benzyltolylsulfon wurden nicht angestellt. Es muss deshalb dahin gestellt bleiben, ob unter geeigneten Bedingungen diese Reduction durch sulfinsaures Alkali oder eins der anderen oben erwähnten Agentien (z. B. Natriumäthylat) erzielt werden kann.

Endlich möge noch darauf hingewiesen werden, dass, wie sulfinsaurem Alkali gegenüber die Reactionsfähigkeit des einen Halogenatomes in den Disubstituten des Methans durch die Abgabe eines Wasserstoffatomes gegen das Methylradical ganz erheblich abgeschwächt wird, dieses auch, jedoch lange nicht in dem Maasse, der Eintausch des Phenylradicales für ein Wasserstoffatom bewirkt.

Bei Ausschluss von Wasser, z. B. in Benzol, übten sulfinsaure Alkalisalze, wie vorauszusehen war, weder auf Methylenjodid, noch auf Aethylidenchlorid oder Benzalchlorid, noch auf eins der unter geeigneten Bedingungen aus diesen entstehenden monohalogensubstituirten Sulfone eine Einwirkung aus.

Die Ergebnisse der besprochenen Versuche berechtigten zu folgenden allgemeinen Schlussfolgerungen:

Bei der Einwirkung von sulfinsaurem Alkali auf Dihalogensubstitute von Kohlenwasserstoffen, worin die Halogenatome mit einem Kohlenstoffatome verbunden sind, wird nur das eine Halogenatom und zwar mehr oder weniger leicht durch $\overset{I}{R}SO_2$ unter Bildung von Monohalogensubstituten von Monosulfonen ersetzt. Das in diesen enthaltene Halogenatom, das zweite der Halogenatome der Ausgangsverbindungen, ist des Austausches gegen $\overset{I}{R}SO_2$, bei der Einwirkung von sulfinsaurem Alkali nicht fähig. Tritt dieses Agens mit jenen Verbindungen in Wechselwirkung, was, wenn überhaupt, erst weit über 100° und unter Druck[1]), sowie nur bei Gegenwart von Wasser geschieht, so entstehen, indem Wasser zerlegt, an die Stelle des Halogenatoms aber Wasserstoff gesetzt wird, der Kategorie der Monosulfone angehörende Verbindungen, neben verschiedenen Oxydationsprodukten. Aehnlich wirken auf die Monohalogensubstitute der Sulfone bei Gegenwart von Wasser ätzende Alkalien, sowie Alkoholate ein. Natriumäthylat scheint sogar weit leichter als eins der anderen Agentien die Reduction zu Stande zu bringen.

Die entwickelte Gesetzmässigkeit gilt auch für die Halogensubstitute anderer Klassen von Verbindungen, wenn auch die Reihenfolge der Reactionen nicht immer dieselbe ist. So wurde, um nur zwei Beispiele statt vieler anzuführen, aus Monophenylsulfondibromaceton: $CO\begin{matrix}CH_2 . SO_2C_6H_5\\ CHBr_2\end{matrix}$ unter der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium zunächst Monophenylsulfonbromaceton: $CO\begin{matrix}CH_2 . SO_2C_6H_5\\ CH_2Br\end{matrix}$ (neben Bromnatrium und sulfonsaurem Salze) und schliesslich Diphenylsulfonaceton:

---

[1]) Ehe ich diese Reductionsbedingungen ermittelt hatte, über welche sich Michael und Palmer in ihrer oben erwähnten Abhandlung nicht ausgelassen hatten, glaubte ich die Möglichkeit der Reduction des Jodmethylphenylsulfons mittelst sulfinsauren Alkalis anzweifeln zu müssen (Ber. 19, 1837). Ich hatte bei meinen damaligen Versuchen nur unter gewöhnlichem Drucke operirt.

$CO\begin{<}{CH_2SO_2C_6H_5}{CH_2SO_2C_6H_5}$ erhalten[1]) und diese Verbindung kürzlich synthetisch aus dem symmetrischen Tetrachloraceton: $CO\begin{<}{CHCl_2}{CHCl_2}$ und sulfinsaurem Natrium dargestellt.[2])

B. Versuche mit Trisubstituten.

Aehnlich wie die Dihalogensubstitute von Kohlenwasserstoffen verhalten sich gegen sulfinsaure Alkalien auch die trihalogensubstituirten Kohlenwasserstoffe, vorausgesetzt, dass sie wie die ersteren die Halogenatome mit einem Kohlenstoffatome verbunden enthalten. Da über die zur Feststellung dieser Thatsache angestellten Versuche bereits ausführlich an anderer Stelle Bericht erstattet wurde[3]), so kann ich mich bei diesem Anlass wesentlich auf die Erörterung der Versuchsergebnisse beschränken.

1. Chloroform und benzolsulfinsaures Natrium wirkten selbst bei 180° und in geschlossener Röhre bei Gegenwart von Weingeist nicht im allergeringsten auf einander ein, wogegen

2. Methylchloroform und benzolsulfinsaures Natrium in alkoholischer Lösung beim Erhitzen unter Druck auf etwa 140° in Wechselwirkung traten. Als Reactionsprodukt wurde, ausser Chlornatrium, Natriumsulfat, benzolsulfonsaurem Natrium und freier Benzolsulfonsäure, das zuerst von mir in Gemeinschaft mit A. Damköhler aus Aethylenbromid und sulfinsaurem Salze erhaltene und eingehend untersuchte Aethylendiphenylsulfon nachgewiesen[4]), so dass, wenn man der Vereinfachung halber annehmen will, dass der Oxydationsprocess sich im vorliegenden Falle auf die Bildung von

---

[1]) R. Otto u. W. Otto: Beiträge zur Kenntniss der Sulfonketone, dies. Journ. [2] **36**, 401.

[2]) R. Otto: Synthese des symmetrischen Diphenylsulfonaceton aus dem symmetrischen Tetrachloraceton. Ber. **22**, 1965.

[3]) R. Otto u. W. Otto: Ueber die Einwirkung von sulfinsauren Alkalisalzen auf trihalogensubstituirte Kohlenwasserstoffe. Ber. **21**, 1691.

[4]) Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Dies. Journ. [2] **30**, 171 u. 321.

Benzolsulfonsäure beschränkte, die stattgehabte Reaction im wesentlichen in der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CCl_3\end{matrix} + 3C_6H_5NaSO_2 + H_2O = \begin{matrix}CH_2 . SO_2C_6H_5\\|\\CH_2 . SO_2C_6H_5\end{matrix} + 3NaCl + C_6H_6SO_3$$

dargestellt werden kann. Somit entsteht, anscheinend abweichend von der oben aufgestellten Regel, aus Methylchloroform und sulfinsaurem Alkali ein Diphenylsulfonsubstitut, indem für zwei Chloratome des Methylchloroforms zwei Phenylsulfonradicale, für das dritte ein Wasserstoffatom eingetauscht werden; aber es lässt sich leicht darthun, dass diese Abweichung, wie gesagt, nur eine scheinbare ist. Berücksichtigt man nämlich, dass das Aethylendiphenylsulfon, wie aus der oben erwähnten Synthese sich unzweifelhaft ergiebt, eine symmetrische Constitution besitzt, so erscheint das Disulfon keineswegs als ein Abkömmling des ursprünglichen Chlorsubstitutes: $\begin{matrix}CCl_3\\|\\CH_3\end{matrix}$, sondern als ein Derivat der Verbindung: $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CHCl_2\end{matrix}$, oder directer von $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2Cl\end{matrix}$. Es begiebt sich also bei der Einwirkung des sulfinsauren Alkalis nur das eine Phenylsulfonradical an diejenige Stelle, welche das ersetztwerdende Chloratom in dem ursprünglichen Methylchloroform einnimmt, das zweite hingegen tritt in die Methylgruppe dieser Verbindung ein[1]), wie man nur annehmen kann, nachdem diese zuvor in Folge einer Atomwanderung in CH_2Cl umgewandelt wurde. Bei näherer Betrachtung der hier in Betracht kommenden Verhältnisse findet demnach ein Vorgang statt, welcher sich den oben, in dem Abschnitte A entwickelten Vorgängen an die Seite stellen lässt. Wie sich nur eins von den Chloratomen jener Disubstitute bei Einwirkung von sulfinsaurem Alkali durch $\overset{I}{R}SO_2$ ersetzen lässt, für das zweite hingegen Wasserstoff eingetauscht wird, so tritt auch hier nur an Stelle eines der mit einem und demselben Kohlenstoffatome verbundenen Chloratome des

[1]) Ich bemerke soeben, dass in der angezogenen Mittheilung über Einwirkung von sulfinsauren Alkalisalzen auf trihalogensubstituirte Kohlenwasserstoffe auf S. 1694 Abs. 2 Zeile 7 fälschlich statt Methylgruppe Methylengruppe steht.

Methylchloroforms das Radical $\overset{I}{R}SO_2$, an die Stelle der beiden anderen aber eine gleichwerthige Menge von Wasserstoff, so dass das Radical CCl_3 in $CH_2 . C_6H_5SO_2$ verwandelt wird. Für den neben diesem Vorgange sich vollziehenden Oxydationsprocess spricht das Vorkommen von Benzolsulfonsäure und Schwefelsäure unter den Reactionsprodukten, sowie auch die geringe Ausbeute an Aethylendiphenylsulfon. Sogenannte intermediäre, zwischen dem Disulfon und dem Methylchloroform stehende Verbindungen, wie z. B. $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CCl_2SO_2C_6H_5 \end{matrix}$, haben sich unter den Produkten der Einwirkung von Methylchloroform und sulfinsaurem Salz nicht nachweisen lassen. Es verdient dieses um so mehr hervorgehoben zu werden, als bei den Versuchen der Einwirkung von α-dichlorpropionsaurem Natrium auf sulfinsaures Alkali, wobei, wie unten gezeigt werden wird, in Folge einer der soeben besprochenen ähnlichen Atomwanderung wiederum das symmetrische Aethylendiphenylsulfon entsteht, solche Zwischenprodukte nachgewiesen werden konnten; ebenso unter den Produkten der Einwirkung von Benzotrichlorid und sulfinsaurem Alkali. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, dass die Einwirkung des Methylchloroforms auf sulfinsaures Salz unter Druck bei etwa 140°, also unter Umständen vor sich ging, die der Bildung des Endproduktes weit günstiger waren, als die Bedingungen, welche bei den anderen hier in Rede stehenden Versuchen angewandt wurden.

Eine wesentliche Stütze für die Annahme, dass die in Rede stehende Bildung des Aethylendiphenylsulfons wesentlich von der Möglichkeit einer Wanderung des einen Chloratomes in die Gruppe CH_3 abhängig ist, liegt nun in der Thatsache, dass, wenn man

3. Benzotrichlorid und benzolsulfinsaures Natrium auf einander einwirken lässt, keineswegs sich ein Disulfon: $\begin{matrix} C_6H_4.SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2.SO_2C_6H_5 \end{matrix}$, sondern Benzylphenylsulfon: $C_6H_5.CH_2SO_2C_6H_5$ bildet, offenbar lediglich deshalb, weil das Benzotrichlorid keinem seiner Chloratome eine Wanderung in den aromatischen Kern gestattet. Ausser jenem Monosulfone, welches sich in

allen Eigenschaften identisch erwies mit dem aus benzolsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid durch Erhitzen äquimolekularer Mengen derselben in Alkohol resultirendem Körper, wurden unter den Produkten der Einwirkung von sulfinsaurem Salz auf Benzotrichlorid noch intermediäre, chlorhaltige Verbindungen gefunden, Gemenge von dem Mono- und Dichlorsubstitute jenes Sulfons, welche sich leicht durch Behandlung mit Natriumäthylat und unter Bildung verschiedener Oxydationsprodukte, unter denen auch Schwefelsäure nachgewiesen wurde, zu Benzylphenylsulfon reduciren liessen.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Benzylphenylsulfon war in Wasser unlöslich, reichlich löslich in siedendem Alkohol, schmolz bei 146°—147° und bildete stark glasglänzende, dünne Prismen mit sehr gut ausgebildeter pyramidaler Endfläche.

Die Krystalle wurden mit folgenden Ergebnissen genauer untersucht.

Rhombisch:

$$a : b : c = 1{,}4863 : 1 : 0{,}6741.$$

Beobachtete Formen: (100) $\infty \breve{P} \infty$, (210) $\infty \breve{P} 2$, (110) ∞P, (010) $\infty \bar{P}$ (101) $\breve{P}\infty$, (010) $\bar{P}\infty$.

$$(110) : (\bar{1}10) = 67^{\circ}\ 52'$$
$$(011) : (0\bar{1}1) = 67^{\circ}\ 58'.$$

Optische Axenebene (001). 1. Mittellinie Axe a. Doppelbrechung positiv.

Endlich ergaben sich bei der in Rede stehenden Reaction ausser Chlornatrium namentlich noch Benzaldehyd, Benzoësäure, benzolsulfonsaures Natrium und Natriumsulfat. Wegen der neben der Reduction sich vollziehenden Oxydationsvorgänge war die Ausbeute an Benzylphenylsulfon, wie in den oben erörterten analogen Fällen, eine verhältnissmässig geringe. Hiernach kann man den Vorgang bei der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Benzotrichlorid, wenn man der Vereinfachung halber annimmt, dass die Oxydation sich auf die Bildung von Benzolsulfonsäure beschränkt, in die Gleichung einkleiden:

$$C_6H_5 . CCl_3 = 3\,C_6H_5NaSO_2 + 2\,H_2O = 3\,NaCl + C_6H_5 . CH_2 . SO_2C_6H_5 + 2\,C_6H_6SO_3.$$

Die dargelegten Beobachtungen dürften genügen, um die Annahme zu rechtfertigen, dass es unmöglich ist, aus trihalogen-

substituten von Kohlenwasserstoffen, in welchen die reactionsfähigen Halogenatome nur mit einem Kohlenstoffatome verbunden sind, durch Einwirkung von sulfinsaurem Alkali Trisulfone zu erhalten, sie zeigen vielmehr, dass dabei, ähnlich wie bei der Einwirkung jenes Agens auf dihalogensubstituirte Kohlenwasserstoffe vom Typus des Aethylidenchlorids, nur eins der Halogenatome durch $\overset{1}{R}SO_2$, die beiden anderen aber durch Wasserstoff ersetzt werden, im Falle die Halogenatome in den Substituten, wie z. B. in dem Benzotrichlorid, gleichsam fixirt, d. h. einer Wanderung nicht fähig sind. Kann eine solche stattfinden, wie im Methylchloroform, so entsteht ein Disulfon, in diesem Falle das symmetrische Aethylendiphenylsulfon.

Das Ausgangs des Abschnittes A für die Dihalogensubstitute von Kohlenwasserstoffen ausgesprochene Gesetz greift deshalb unter Umständen auch bei den trihalogensubstituirten Kohlenwasserstoffen Platz, sobald diese wie jene die Halogenatome mit einem Kohlenstoffatome verbunden enthalten.

Ich kann dieses Kapitel nicht schliessen, ohne noch darauf besonders hingewiesen zu haben, dass, während sulfinsaurem Alkali gegenüber die drei Chloratome des Chloroforms sich nicht reactionsfähig erwiesen, sie im Methylchloroform und in noch höherem Grade im Phenylchloroform, dem Benzotrichlorid, reactionsfähig waren. Eine ähnliche, ungleiche Reactionsfähigkeit zeigen die Chloratome der drei Verbindungen gegenüber Piperidin, wie vor einiger Zeit A. Kekulé in Gemeinschaft mit J. Busz in einer theoretisch bedeutsamen Arbeit, wodurch die Existenz von Orthoamiden organischer Säuren dargethan wurde [1]), nachgewiesen hat. Piperidin wirkt nämlich auf Chloroform nur sehr langsam, leichter auf Methylchloroform, ausnehmend leicht dagegen auf Benzotrichlorid, unter Bildung von Orthopiperidin ein.

In dem einen wie in dem anderen Falle wird also durch den Eintritt des Methylradicals in das Chloroform die Reactionsfähigkeit der Chloratome gesteigert, in noch höherem Grade durch den des Phenylradicals. Wir haben oben gesehen, dass sulfinsauren Salzen gegenüber das Aethylidenchlorid weit

---

[1]) Ueber Orthoamide des Piperidins. Ber. **20**, 3246.

weniger reactionsfähig ist als das Methylenjodid, hier also der Eintritt der Methylgruppe den entgegengesetzten Erfolg hat, und dass demselben Agens gegenüber die Reactionsfähigkeit des Chlors auch durch den Eintritt des Phenyls in das Disubstitut des Methans eine erhebliche, jedoch lange nicht so weit gehende Abschwächung erfährt.

II. Verhalten sulfinsaurer Alkalisalze gegen mehrfach halogensubstituirte Fettsäuren, worin die Halogenatome mit einem Kohlenstoffatome verbunden sind.

Die in diesem Abschnitte zu besprechenden Versuchsreihen bezweckten zunächst, wie in den einleitenden Bemerkungen zu dieser Abhandlung schon ausgeführt wurde, das Verhalten der Alkalisalze und ebenso der Ester der genannten Substitutiosprodukte von Fettsäuren gegen sulfinsaure Alkalien festzustellen. Falls sich jene unter der Einwirkung der sulfinsauren Salze in Dialkylsulfonsubstitute verwandeln liessen, so war damit höchst wahrscheinlich der Weg zur Synthese der gesuchten Disulfone gefunden, denn es hatte sich damals bereits für eine ganze Anzahl von Sulfonfettsäuren herausgestellt, dass dieselben mehr oder weniger leicht der „Sulfonspaltung“ zugänglich sind.

A. Versuche mit Disubstituten.

a) In Form von Alkalisalzen.

1. Dichloressigsaures Natrium und sulfinsaures Alkali.

Einer wässrigen Lösung von 6,5 Grm. benzolsulfinsaurem Natrium (2 Mol.) wurden 2,5 Grm. Dichloressigsäure (1 Mol.) hinzugefügt, mit Soda neutralisirt und auf dem Wasserbade erwärmt. Unter Entwicklung von Kohlensäure nahm die Flüssigkeit bald eine alkalische Reaction an und schied ein dickes, in der Kälte erstarrendes Oel ab. Als dessen Menge nicht mehr zunahm, wurde es gesammelt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden kurzprismatische Krystalle, von mässigem Glasglanz und nur

die kleineren gut ausgebildet erhalten, deren Schmelzpunkt bei 52°—53° lag und deren Analyse sie als ein Monochlorsubstitut des Methylphenylsulfons: $CH_2Cl—SO_2C_6H_5$, erkennen liess.

	Berechnet:	Gefunden:
C	44,1	44,1 %
H	3,7	3,8 „
Cl	18,6	18,5 „
S	16,8	16,7 „
O_2	16,8	—
	100,0	

Die gleiche Verbindung wurde aus Methylenchlorid und benzolsulfinsaurem Natrium erhalten.

Ueber die krystallographischen Eigenschaften derselben wurde mir folgendes mitgetheilt.

Während das Monojodsubstitut, wie auch das Monobromsubstitut (s. unten), mit dem Methylphenylsulfon gleiches Krystallsystem und übereinstimmende Prismenzonen, wenn auch mit umgekehrter Lage der Symmetrieebene zeigen, krystallisirt das Monochlormethylphenylsulfon in asymmetrischen Prismen, deren Winkel keinerlei Beziehung weder zu dem des Ausgangskörpers, noch zu denen der entsprechenden Brom- und Jodverbindung erkennen lassen. Versuche, Mischkrystalle mit letzteren darzustellen, müssen darüber entscheiden, ob die Chlorverbindung eine zweite, mit der Brom- und Jodverbindung isomorphe Modification besitzt.[1])

Die wässrige, von diesem Chlorsubstitute abgetrennte Flüssigkeit enthielt ausser Chlornatrium und Natriumcarbonat nur noch unverändert gebliebenes sulfinsaures Natrium. Die Ausbeute an gechlortem Sulfon schien nahezu die theoretische zu sein.

Dieser Versuch zeigt, dass ähnlich wie Methylenjodid und benzolsulfinsaures Natrium unter gewöhnlichem Drucke und in Alkohol lediglich unter Bildung von Jodmethylphenylsulfon

[1]) Hierzu hat mir später Hr. Groth noch folgendes mitgetheilt: Eine Mischung der Chlor- und Jodverbindung gab gut ausgebildete, aber etwas mattere und trübe Krystalle mit den Winkeln der Jodverbindung; optische Eigenschaften und beobachtete Flächen die gleichen, aber die Krystalle zeigen neben der Basis am meisten vorherrschend die Hemipyramide und ihre basische Spaltbarkeit ist weit weniger vollkommen als bei der einer Jodverbindung.

auf einander einwirken, auch bei der Einwirkung des Sulfinsäuresalzes auf das Dichloressigsäuresalz nur das eine von dessen Halogenatomen gegen das Radical $SO_2C_6H_5$ ausgetauscht wird, ferner aber auch, dass das so entstehende Natriumsalz des Monochlorsubstitutes der Phenylsulfonessigsäure nicht existenzfähig ist, sofort in primäres Natriumcarbonat und Chlormethylphenylsulfon zerfällt. Die Vorgänge veranschaulichen die Gleichungen:

I. $CHCl_2 . COONa + C_6H_5SO_2Na = \underset{\text{intermediäres Produkt.}}{CHClSO_2C_6H_5 . COONa} + NaCl.$

II. $CHCl . SO_2C_6H_5 . COONa + H_2O = CO_3NaH + CH_2Cl . SO_2C_6H_5.$

Dass in der That sich die Phenylsulfonessigsäure, wie auch andere Sulfoncarbonsäuren, nicht in Halogensubstitute verwandeln lassen, ohne mehr oder weniger leicht der Sulfonspaltung anheimzufallen, wurde durch eine besondere Versuchsreihe dargethan, die unten besprochen werden wird.

Ganz analog dem benzolsulfinsaurem Natrium verhielt sich die entsprechende Toluolverbindung gegen dichloressigsaures Natrium. Die Ausbeute an Chlormethyltolylsulfon, dessen Chlorgehalt zu 17,2%, gegenüber 17,3%, welche die Theorie verlangt, gefunden wurde, war auch hier fast eine quantitative. Das Substitut, welches bei 84° schmilzt und in Wasser unlöslich ist, löst sich reichlich in siedendem Alkohol oder Benzol. Aus diesem wie aus jenem scheidet es sich in grossen, dünnen, lebhaft glasglänzenden Tafeln ab, zum Theil verlängert nach der Verticalaxe und dann parallel derselben stark gestreift. Als Ergebnisse der krystallographischen Messung der Verbindung hat mir Hr. Dr. Brugnatelli durch die Vermittelung des Hrn. Prof. Groth Nachstehendes mitgetheilt.

Monochlormethyltolylsulfon.

Rhombisch.

$a : b : c = 0.6052 : 1 : 0{,}7851.$

Beobachtete Formen: (001) o P, (011) $\breve{P}\infty$, (221) 2 P.

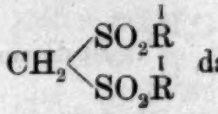
$(001) : (011) = 38° 8'$

$(221) : (22\bar{1}) = 36° 30'.$

Optische Axenebene (010), 1. Mittellinie c, Doppelbrechung positiv.

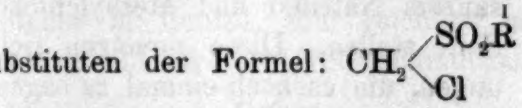
Zum Ueberfluss wurde nachgewiesen, dass dieses Chlorsubstitut sich auch leicht aus Methylenchlorid und toluolsulfinsaurem Natrium erzeugen lässt.

Die beiden zuletzt besprochenen Versuche beweisen die Unmöglichkeit, aus dem dichloressigsaurem Salze mittelst benzolsulfinsauren Alkalis ein Disulfon von der Formel:



darzustellen.

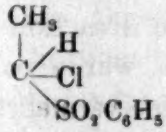
Wäre mit den aus der Wechselwirkung gleicher Moleküle der Agentien und der daran sich schliessenden Sulfonspaltung hervorgegangenen Chlorsubstituten der Formel:



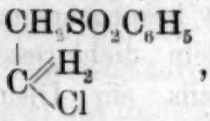
ein ferneres Molekül des sulfinsauren Salzes in Reaction getreten, was unter geeigneteren Bedingungen entschieden geschehen sein würde, so hätten dabei, wie nach den oben mitgetheilten Thatsachen sicher anzunehmen ist, nur Monosulfone, in dem einen Falle Methylphenylsulfon, in dem anderen Methyltolylsulfon, entstehen können.

2. α-Dichlorpropionsaures Natrium und sulfinsaures Alkali.

Der Vorgang bei der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Alkali auf das Natriumsalz des α-Dichlorsubstitutes der Propionsäure, als der nächsten Homologen der Essigsäure, verläuft insofern analog den in diesem Abschnitt unter 1 geschilderten Vorgängen, als dabei das mit dem aus Aethylidenchlorid und benzolsulfinsaurem Natrium sich unmittelbar bildenden Aethylidenchlorphenylsulfon:



identische Chlorsubstitut entsteht, weicht jedoch dadurch wesentlich von jenen ab, dass daneben ein Disulfon, und zwar schon bei Wasserbadwärme und unter gewöhnlichem Drucke erhalten wird. Dieses Disulfon ist aber keineswegs das dem Aethylidenchlorphenylsulfon entsprechende Aethylidendiphenyldisulfon, sondern es entspricht merkwürdiger Weise den symmetrischen Dihalogensubstituten des Aethans, etwa dem Aethylenchlorid, oder unmittelbarer dem Chlorid des Phenylsulfonäthylalkohols:



ist demnach Aethylendiphenyldisulfon: $\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\|\\CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix}$. In dieser Beziehung lässt sich nun der Vorgang, wie schon oben in Abschnitt B unter 2 angedeutet wurde, dem zwischen benzolsulfinsaurem Natrium und Methylchloroform stattfindenden an die Seite stellen. Diese zersetzen sich unter geeigneten Bedingungen, um es noch einmal zu sagen, keineswegs unter Bildung von unsymmetrischem Aethylidendiphenylsulfon, sondern von symmetrischem Aethylendiphenylsulfon. In beiden Fällen findet eine gleiche Atomumlagerung statt, tritt, wie man annehmen kann, aus dem benachbarten Radical in das Methyl an Stelle eines Wasseratomes ein Chloratom und umgekehrt.

Die Versuche der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf α-dichlorpropionsaures Natrium wurden so angestellt, dass einer wässrigen oder einer schwach weingeistigen Lösung des Sulfinsäuresalzes (2 Mol.) die 1 Mol. entsprechende Menge der freien α-Dichlorpropionsäure[1]) hinzugefügt, dann mit Natriumcarbonat neutralisirt und im Wasserbade, entweder in einer offenen Schale unter jeweiligem Ersatz des verdampften Wassers oder im Kolben am Rückflusskühler, erwärmt wurde. Die Flüssigkeit, die in dem einen wie dem anderen Falle bald alkalische Reaction annahm und Kohlensäure entwickelte, zeigte sich nach einiger Zeit wieder sauer. Sie wurde dann von neuem mit Natriumcarbonat neutralisirt, weiter erhitzt, und wenn sie wiederum saure Reaction angenommen hatte, abermals neutralisirt. Dieses wurde so oft unter fortwährendem Erhitzen wiederholt, bis eine vermehrte Abscheidung von wasserunlöslichen Produkten nicht mehr stattzufinden schien. Dann wurde bis fast zur Trockne gedunstet, mit Wasser übergossen, das Wasserlösliche von dem Unlöslichen getrennt und letzteres in Alkohol aufgenommen. Anfangs schieden sich aus der

[1]) Aus α-Dichlorpropionitril mittelst eines Gemisches von Schwefelsäure und Wasser u. s. w. (vergl. R. Otto u. H. Beckurts: Eine einfache Methode der Darstellung von Propionsäure aus Propionnitril. Ber. 10, 262 u. 1948) erhalten.

weingeistigen Lösung nadelförmige Krystalle von Aethylendiphenylsulfon aus, während aus den letzten Mutterlaugen sich das in Alkohol weit leichter lösliche Aethylidenchlorphenylsulfon ergab.

Das so erhaltene Disulfon glich in jeder Hinsicht dem aus Aethylenbromid und sulfinsaurem Alkali entstehenden Körper; es stellte kleine Nadeln von Glasglanz oder Seidenglanz dar, welche in Wasser sich nicht lösten, reichlich in siedendem Alkohol, reichlicher in Benzol, sehr reichlich in siedendem Eisessig löslich waren und bei 179°—180° schmolzen.

	Ber. f. $C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2$:	Gefunden:
C	54,2	54,1 %
H	4,5	4,6 „
S	20,65	21,0 „
O	20,65	—
	100,00	

Zur weiteren Identificirung wurde die Verbindung mit wässrigem Ammoniak behandelt. Sie wurde dabei nach Gleichung:

$$2\begin{vmatrix} CH_2 . SO_2C_6H_5 \\ CH_2 . SO_2C_6H_5 \end{vmatrix} + 3NH_3 = 2C_6H_5(NH_4)SO_2 + \begin{vmatrix} CH_2 . SO_2C_6H_5 \\ CH_2 \\ NH \\ CH_2 \\ CH_2 . SO_2C_6H_5 \end{vmatrix}$$

in eine secundäre Aminbase, Diphenylsulfonäthylamin, unter gleichzeitiger Entstehung von benzolsulfinsaurem Ammon verwandelt. Die Aminbase glich durchaus der früher aus Aethylendiphenylsulfon (aus Aethylenbromid) mittelst Ammoniak erhaltenen und in der oben angezogenen Abhandlung: „Beiträge zur Kenntniss der Disulfone“[1]) genau beschriebenen, bei 77°—78° schmelzenden Verbindung.

Die bei diesem Anlass in besser messbaren Krystallen erhaltene Imidbase hat Herr Prof. Groth von neuem einer krystallographischen Untersuchung gütigst unterworfen. Die Ergebnisse dieser mögen hier zur Berichtigung, resp. Vervollständigung der früheren bezüglichen Mittheilungen[2]) einen Platz finden.

[1]) Dies. Journ. **30**, 42—55.

[2]) A. a. O.

Das Diphenylsulfonäthylamin bildet kleine, schiefwinklige Parallelepipede des asymmetrischen Systems, bestehend aus den Flächen (100), (010), (001). Winkel:

100 : 010 = 65° 40′ approx.
100 : 001 = 80° 5′ „
010 : 001 = 43° 56′ „

Durch (100) tritt eine optische Axe aus.

Das aus den letzten alkoholischen Mutterlaugen des Aethylendiphenylsulfons resultirende Aethylidenchlorphenylsulfon bildete, übereinstimmend mit dem aus Aethylidenchlorid und benzolsulfinsaurem Natrium erhaltenen Chlorsubstitute, nach mehrfachem fractionirten Umkrystallisiren aus Weingeist bei 52° schmelzende, in Wasser unlösliche, in einem Präparate dem Aethylidenbromphenylsulfon (s. unten) sehr ähnliche, nach den optischen Eigenschaften dem rhombischen Systeme angehörende Krystalle, nur mit grösserem Axenwinkel. Die anderen Präparate zeigten auch einzelne langgestreckte Täfelchen mit denselben Eigenschaften, vorherrschend aber dünne Nadeln, welche wahrscheinlich complicirte Zwillinge darstellen.

Ihr Chlorgehalt wurde zu 17,3 % gefunden. Die Formel:

$$CH_3 . CHCl . SO_2C_6H_5$$

verlangt 17,4 % Chlor.

Die wässrige, alkalische, vom Aethylendiphenylsulfon und Aethylidenchlorphenylsulfon abfiltrirte Flüssigkeit enthielt reichliche Mengen unveränderten Sulfinsäuresalzes. Dem entsprechend war auch die Ausbeute an den Sulfonverbindungen, namentlich an Aethylidenchlorphenylsulfon nur eine geringe. Um zur Analyse und Feststellung der Eigenschaften hinreichende Mengen dieses Substitutes zu erhalten, mussten ungefähr 55 Grm. α-Dichlorpropionsäure in Arbeit genommen werden. Es darf angenommen werden, dass ein grosser Theil der Säure unter den obwaltenden Bedingungen für sich, in nicht näher untersuchter Weise zersetzt wird, sich so der Einwirkung des sulfinsauren Salzes entzieht. Dafür spricht auch die beträchtliche Menge dieses schliesslich unverändert bleibenden Salzes und die Thatsache, dass trotzdem in der Flüssigkeit Sulfonspaltung, also Bildung von Natriumcarbonat stattfindet, jene immer und immer wieder saure Reaction annimmt.

Das Aethylidenchlorphenylsulfon ist isomer mit dem Chlorid des Phenylsulfonäthylalkohols, der Verbindung, welche neben sulfinsaurem Salz bei Einwirkung von Aetzkali auf Aethylendiphenylsulfon gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2 . SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2 . SO_2C_6H_5 \end{matrix} + KaOH = \begin{matrix} CH_2 . SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2 . OH \end{matrix} + C_6H_5KaSO_2$$

entsteht und früher schon von mir eingehend untersucht und beschrieben wurde.[1]) Dieses Chlorid, welches u. A. aus dem Alkohol mittelst Phosphorchlorid erhalten werden kann und bei 55°—56° schmelzende, sechsseitige Tafeln bildet, lässt sich leicht durch sulfinsaures Alkali in ein symmetrisches Disulfon, durch benzolsulfinsaures Natrium z. B. in Aethylendiphenylsulfon überführen[2]), während die isomere Verbindung sich dem Agens gegenüber indifferent zu verhalten scheint. Selbst bei längerem Erhitzen beider Verbindungen in Alkohol auf 200° trat keine Reaction ein, und es darf auf Grund der in Früherem angegebenen Erfahrungen ohne allen Zweifel angenommen werden, dass wenn dieselben etwa unter geeigneteren Bedingungen auf einander reagiren sollten, dabei keineswegs Aethylidendiphenylsulfon, sondern Aethylphenylsulfon entstehen würde. Aus dem Scheitern der Versuche, das Aethylidenchlorphenylsulfon selbst unter günstigeren Verbindungen als den thatsächlich vorhanden gewesenen in Aethylendiphenylsulfon umzuwandeln, darf ferner mit Bestimmtheit geschlossen werden,

---

[1]) In der oft angezogenen Abhandlung: Beiträge zur Kenntniss der Disulfone.

[2]) Es möge hier beiläufig erwähnt werden, dass ich, vielleicht zum Ueberfluss, versucht habe, das Bromid des Phenylsulfonäthylalkohols durch Einwirkung äquimolekularer Mengen von Aethylenbromid und benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + C_6H_5SO_2Na = NaBr + \begin{matrix} CH_2SO_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2Br \end{matrix}$$

darzustellen. Wie mit ziemlicher Sicherheit vorauszusehen war, traten auch unter diesen Umständen sofort mit jedem Molekül des Bromids 2 Mol. des sulfinsauren Salzes in Wechselwirkung und es entstand, indem die Hälfte des Bromids ausser Reaction blieb, Aethylidendiphenylsulfon. Ebenso bei Einwirkung gleicher Moleküle Aethylenchlorid und sulfinsauren Salzes.

dass der Weg der Bildung des genannten Disulfons aus α-dichlorpropionsaurem und phenylsulfinsaurem Natrium nicht über das Aethylidenchlorphenylsulfon führt, mit anderen Worten, dass diese Verbindung im gegebenen Falle die Bedeutung einer intermediären nicht haben kann. Es wird unten gezeigt werden, dass dieselbe auch durch Einwirkung von Chlor auf α-Phenylsulfonpropionsäure entsteht. Ebenso die nächste Homologe aus α-Tolylsulfonpropionsäure.

Im wesentlichen analog dem benzolsulfinsauren Natrium verhält sich das paratoluolsulfinsaure Salz gegen α-dichlorpropionsaures Natrium. Nur scheint letzteres der Toluolverbindung gegenüber etwas reactionsfähiger zu sein. und bei der Reaction vorwiegend Aethylidenchlortolylsulfon, Aethylenditolylsulfon nur in geringer Menge zu entstehen, umgekehrt aus den anderen Agentien das Diphenylsulfons sich in relativ grösserer Menge bilden.

Die Isolirung und Trennung der beiden in Rede stehenden Verbindungen geschah in der bei dem Versuche mit benzolsulfinsaurem Natrium angegebenen Weise. Das Aethylendiphenylsulfon bildete, übereinstimmend mit dem von R. Otto und H. Damköhler aus Aethylenbromid und toluolsulfinsaurem Natrium dargestellten und beschriebenen Sulfone[1]), bei 200°—201° schmelzende, feine, weisse, glasglänzende Nadeln oder atlasglänzende Blättchen.

	Ber. f. $C_2H_4(SO_2C_7H_7)_2$:	Gefunden:
C	56,8	56,5 %
H	5,3	5,5 „

Das in Wasser unlösliche, reichlich in Alkohol sich lösende Aethylidenchlor-p-tolylsulfon, isomer mit dem von Otto und Damköhler beschriebenen Chlorid des Tolylsulfonäthylalkohols, bildete bei 84° schmelzende, schwach glänzende, rhombische, dünne Tafeln, von spitzrhombischer Gestalt, nach der Basis (001) begrenzt von einer Pyramide (111) und kleinen Flächen (011).

$$a : b : c = 0{,}5202 : 1 : 0{,}7876.$$
$$(111) : (11\bar{1}) = 60° 44'$$
$$(111) : (\bar{1}11) = 46° 56'.$$

Optische Axenebene (100), 1. Mittellinie b-Axe, Doppelbrechung negativ.

[1]) A. a. O.

	Ber. f. $CH_3 . CHCl . SO_2C_7H_7$:	Gefunden:
C	49,4	49,3 %
H	5,0	5,3 „
Cl	16,2	16,4 „
S	14,7	—
O	14,7	—
	100,0	

Auch diese Verbindung verhielt sich selbst in geschlossener Röhre und bei einer Temperatur von 200° gegen eine alkoholische Lösung von toluolsulfinsaurem Natrium indifferent.

Aus benzolsulfinsaurem Natrium und dem Natriumsalze der α-Dibrompropionsäure wurde durch Erhitzen in wässriger Lösung und unter ähnlichen Erscheinungen wie beim Erhitzen des sulfinsauren Salzes mit dem Natriumsalze der Dichlorpropionsäure unter gleichen Bedingungen, ausser symmetrischem Aethylendiphenylsulfon, eine sehr geringe, zur Analyse nicht hinreichende Menge eines halogenfreien Körpers erhalten, dessen Schmelzpunkt, übereinstimmend mit dem des Aethylphenylsulfons, bei 42°—43° lag. Lag hier wirklich diese Verbindung vor, so wäre wohl anzunehmen, dass sie aus intermediärem Aethylidenbromphenylsulfon auf dem Wege der Reduction sich gebildet habe. Mit dieser Annahme steht allerdings die Thatsache einigermassen im Widerspruche, dass das aus α-Phenylsulfonpropionsäure dargestellte Bromsubstitut sich durch Sulfinsäuresalz nicht zu Sulfon reduciren lässt, wie das Aethylidenchlorphenylsulfon.[1])

Die Bildung des symmetrischen Aethylendiphenylsulfons aus Methylchloroform wie auch aus α-Dichlorpropionsäure erinnert an die Bildung der symmetrischen Bernsteinsäure aus Aethylidenchlorid durch Erhitzen mit Cyankalium auf 160°—180°, über welche seiner Zeit E. Erlenmeyer[2]) und später auch M. Simpson[3]) berichtet haben. Der Grund für die Bildung dieser Säure kann nur darin liegen, dass das Aethylidenchlorid zuvor in Aethylenchlorid verwandelt wird, indem ein Wasserstoffatom und ein Chloratom ihre Plätze wechseln. Aber während sich dieser Process erst bei sehr hoher Temperatur

[1]) Aethylidenbromphenylsulfon wurde bei dem oben erörterten Versuche nicht nachgewiesen. Zu demselben dienten allerdings nur 10 Grm. Dibrompropionsäure.

[2]) Z. Ch. N. F. 3, 593. [3]) Das. N. F. 3, 673.

und unter Druck vollzieht, also unter Bedingungen, die Atomumlagerungen sehr günstig sind, findet die Bildung des Aethylendiphenylsulfons in dem einen Falle bemerkenswerther Weise schon bei Wasserbadwärme und unter gewöhnlichem Drucke statt.

Das in diesem Kapitel besprochene Verhalten der Alkalisalze dihalogensubstituirter Fettsäuren gegen sulfinsaure Alkalisalze lässt sich bis zu einem gewissen Grade mit dem der Monohalogensubstitute der Sulfonessigsäure gegen Halogene oder Chlorsulfonsäure vergleichen. Nach den Untersuchungen von R. Andreasch[1]) giebt nämlich die Chloressigsulfonsäure bei Einwirkung von Brom nach Gleichung:

$$\begin{matrix} CHClSO_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + Br_2 = HBr + CO_2 + \begin{matrix} CHClBr \\ | \\ SO_2OH \end{matrix}$$

Chlorbrommethansulfonsäure und bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure, wiederum unter Abspaltung von Kohlendioxyd, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CHClSO_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + ClSO_2OH = CHCl\begin{matrix} SO_2OH \\ SO_2OH \end{matrix} + CO_2 + HCl$$

Chlormethandisulfonsäure, vermag also nur unter Austritt von Kohlendioxyd weitere Halogenatome oder Sulfonsäureradicale aufzunehmen. Ebenso findet, wie die oben erörterten Versuche zeigen, Abspaltung von Kohlensäure statt, wenn z. B. in das Molekül der Dichloressigsäure für ein Chloratom, oder, was auf dasselbe herauskommt, in das Molekül der Monochloressigsäure für ein Wasserstoffatom das Radical $SO_2\overset{I}{R}$ eintritt. In jedem der Fälle spaltet sich CO_2 ab, indem sich in den beiden ersten Substitute von Sulfonsäuren, in dem letzteren Substitute von Sulfonen bilden. Wir werden später sehen, dass, auch wenn man umgekehrt verfährt, d. h. auf alkylsulfonirte Fettsäuren Halogene einwirken lässt, die gleiche Sulfonspaltung eintritt. Geht man endlich, um den unterschiedlichen Einfluss der in Betracht kommenden Radicale auf den Vorgang recht deutlich hervortreten zu lassen, von der Essigsäure aus, so ergiebt sich, dass, während diese Verbindung nach der Auf-

[1]) Ueber die Chloressigsulfonsäure und einige andere halogensubstituirte Sulfonsäuren. Wien. Mon. 7, 158.

nahme von SO_2OH erst beim Eintritt von zwei Halogenatomen Kohlensäure abspaltet, sie dieses nach der Aufnahme von $\overset{I}{SO_2}R$ schon beim Eintritt eines Halogenatomes thut.[1])

b) In Form von Estern.[2])

1. Dichloressigäther und sulfinsaures Alkali.

Die soeben, unter II. A. a) besprochenen Versuche hatten den Beweis geliefert, dass sich durch Einwirkung von sulfinsauren Alkalisalzen auf die gleichen Salze von Dihalogensubstituten der Fettsäuren, worin die Halogenatome mit einem Kohlenstoffatome verbunden sind, die Halogenatome nicht durch zwei Radicale $\overset{I}{RSO_2}$ ersetzen lassen, offenbar, weil die bei Eintritt eines solchen Radicals an Stelle eines Halogenatomes sich zunächst bildenden Salze von monohalogensubstituirten Sulfoncarbonsäuren sofort Sulfonspaltung erleiden und die dann entstehenden monohalogensubstituirten Säuren, wenn sie überhaupt einer weiteren Veränderung durch das sulfinsaure Salz zugänglich sind, zu Monosulfonen reducirt werden.[3])

Es warf sich nun die weitere Frage auf, ob sich nicht etwa das Problem durch Substitution von Estern jener Halogensubstitute von Fettsäuren an Stelle von deren Salzen lösen liesse, so wenig Wahrscheinlichkeit es auch haben mochte,

---

[1]) Es sind jetzt in meinem Laboratorium Versuche im Gange, welche die Frage entscheiden sollen, ob die Phenylsulfonacetsäure auch bei Aufnahme des Radicals SO_2OH Kohlensäure abspaltet und so in eine Sulfonsäure des Methylphenylsulfons gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot SO_2C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix} + ClSO_2OH = CO_2 + HCl + \begin{matrix} CH_2SO_2OH \\ | \\ C_6H_5SO_2 \end{matrix}$$

verwandelt wird. Soweit die Versuche einen Schluss gestatten, scheint die Frage bejaht werden zu müssen.

[2]) D. h. Versuche der Einwirkung von sulfinsauren Alkalien auf Ester von Dihalogensubstituten von Fettsäuren, in welchen die Halogenatome mit einem Kohlenstoffatome verbunden sind (s. oben).

[3]) Ich nehme hier keine Rücksicht auf die Complication, welche bei Einwirkung von sulfinsauren Salzen auf die α-Disubstitute der Propionsäure statt hat, aus naheliegenden Gründen.

dass, zunächst die Bildung und Existenzfähigkeit von Monohalogensubstituten der Ester alkylsulfonirter Fettsäuren unter gewissen Bedingungen angenommen[1]), diese für das Halogenatom das Radical $\overset{I}{R}SO_2$ und nicht, wie die Monohalogensubstitute der Monosulfone unter gleichen Bedingungen, Wasserstoff eintauschen sollten. Bei den einschlägigen Versuchen zeigte sich zunächst, dass unter Bedingungen, welche Nebenreactionen ausschliessen, bei Abwesenheit von Wasser, in Benzol, sulfinsaures Alkali nicht auf Dichloressigäther einwirkt. Nur in alkoholischer Lösung findet Reaction statt, aber diese ist eine ausserordentlich langsame, wenn man, um den Verlauf derselben möglichst einfach zu gestalten, nur bei Wasserbadwärme und unter gewöhnlichem Drucke operirt.

Dichloressigsäureäthyläther und benzolsulfinsaures Natrium wurden im Verhältniss von 1 Mol. zu 2 Mol. und in alkoholischer Lösung acht Tage auf dem Wasserbade erhitzt. Als nun die saure, abgeschiedenes Chlornatrium enthaltende Flüssigkeit bis zum Verjagen des Alkohols in offener Schale erhitzt wurde, schied sich ein Oel (Oe) ab, welches reichliche Mengen unveränderten Acetsäureesters enthielt. Dieses wurde, nachdem die Flüssigkeit durch Natriumcarbonat alkalisch gemacht war, mittelst Aether aufgenommen. Das aus der ätherischen Lösung bleibende Oel (Oe_1) wurde sodann mit Kalilauge erwärmt, wobei es sich leicht und zum grössten Theile löste. Was ungelöst blieb, erstarrte in der Kälte zu einer krystallinischen Masse, aus welcher sich durch Aufnehmen in Alkohol u. s. w. eine kleine Menge eines in kleinen Prismen krystallisirenden Körpers darstellen liess, dessen Schmelzpunkt (52°) und sonstige Eigenschaften denselben unschwer als das Monochlorsubstitut des Phenylmethylsulfons erkennen liessen.

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	18,7	18,6 %.

In der alkalischen, von dem Oe_1 bezeichneten Oele abgegangenen Flüssigkeit war Phenylsulfonacetsäuresalz enthalten. Die daraus abgeschiedene Säure schmolz bei 110°—111° und

[1]) In der That erwies sich, wie unten gezeigt werden wird, sogar das Dibromsubstitut des Phenylsulfonacetsäureesters existenzfähig.

liess sich durch Kali leicht in bei 88°—89° schmelzendes Methylphenylsulfon und Kohlensäure spalten. Die saure, wässrige, von dem ursprünglichen Oe bezeichneten Oele abgetrennte Flüssigkeit enthielt ausser Chlornatrium reichliche Mengen von unverändert gebliebenem sulfinsaurem Salz, sowie auch sulfonsaures Natrium.

Ganz ähnlich verhielten sich Dichloressigäther und toluolsulfinsaures Natrium unter den soeben bei dem Versuche mit Benzolsulfinsäuresalz angegebenen Bedingungen gegen einander. In den Reactionsprodukten liess sich mit voller Sicherheit das bei 80°—81° schmelzende Monochlorsubstitut des Methyltolylsulfons nachweisen.

Sein Chlorgehalt wurde zu 17,4 % gefunden, während die Formel $CH_2Cl.SO_2C_7H_7$ 17,3 % Chlor verlangt.

Was nun die Bildung der gechlorten Sulfone bei den in Rede stehenden Versuchen anlangt, so spricht nichts gegen die Annahme, dass dieselben Produkte der Verseifung und Sulfonspaltung der zunächst im Sinne der Gleichung:

$$CHCl_2.COOC_2H_5 + \overset{1}{R}SO_2Na = NaCl + + CHCl(\overset{1}{R}SO_2).COOC_2H_5$$

entstehenden monochlorirten Sulfonacetsäureester sind, Verbindungen, welche, wie schon einmal gesagt wurde, als existenzfähig gegenüber unten zu entwickelnden Erfahrungen angesehen werden können. Ausgeschlossen ist natürlich nicht, dass daneben aus dichloressigsaurem Salz, welches durch Verseifung des Esters entstehen könnte, und benzolsulfinsaurem Salz gewisse Mengen von chlorsulfonacetsaurem Natrium und aus diesen jene chlorsubstituirten Sulfone sich bildeten. Die Entstehung des Phenylsulfonessigsäureesters endlich anlangend, der unzweifelhaft bei dem einen Versuche nachgewiesen wurde, so erscheint es nicht unmöglich, dass dieser durch Wechselwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium und Monochloracetsäureester sich gebildet hat, welcher seinerseits recht wohl aus dem Dichloracetester unter der Einwirkung der Sulfinsäure, die dann als reducirendes Agens fungiren würde, enstanden sein könnte. Es ist aber auch denkbar, dass der zunächst entstandene monochlorirte Phenylsulfonacetsäureester durch sulfinsaures Salz, ähnlich wie die gechlorten Sulfone, entchlorirt, d. h. zu Phenylsulfonacetsäureester reducirt wurde.

Weit complicirter gestalteten sich die Vorgänge, als zur Beförderung der chemischen Einwirkung die alkoholische Lösung des einen wie des anderen der sulfinsauren Salze und des Dichloracetsäureesters in geschlossener Röhre auf 150°—160° einige Zeit erhitzt wurde. Dann entstanden, ohne dass dem Anscheine nach die Ausbeute an gechlorten Sulfonen eine Steigerung erfuhr, auch freie Sulfonacetsäure und Sulfonspaltungsprodukte dieser, Kohlendioxyd und Methylphenylsulfon, resp. Methyltolylsulfon, sowie andere Zersetzungsprodukte, z. B. Aethyläther, Chloräthyl und sulfonsaures Salz.

Nach den Ergebnissen aller dieser Versuche konnte davon Abstand genommen werden, das Verhalten des α-Dichlorpropionsäureesters gegen sulfinsaure Salze in den Bereich der Untersuchung hineinzuziehen.

B. Versuche mit Trisubstituten.

Diese erstreckten sich allein auf das Verhalten sulfinsaurer Alkalisalze gegen Trichloressigsäure und ergaben, dass, wenn man in wässriger Lösung benzolsulfinsaures oder toluolsulfinsaures Natrium und trichloressigsaures Natrium erhitzt, keine Wechselwirkung zwischen beiden Salzen stattfindet, vielmehr das letztere Salz sich für sich in Carbonat und Chloroform zerlegt. Aus den nicht abgeschlossenen Versuchen der Einwirkung von sulfinsauren Alkalien auf Trichloressigester darf so viel entnommen werden, dass diese Verbindungen erst bei etwa 130° und in geschlossener Röhre auf einander in sehr complicirter Weise einwirken.

III. Verhalten von Sulfoncarbonsäuren gegen Chlor und Brom.

A. In Form freier Säuren oder Alkalisalze.

a) Phenylsulfonessigsäure.

1. Leitet man unter gelindem Erwärmen in eine wässrige Lösung von Phenylsulfonessigsäure Chlor im zerstreuten Tageslichte ein, so scheidet sich bald unter Entwicklung von Kohlendioxyd ein farbloses, in der Kälte erstarrendes Oel ab,

welches in Wasser unlöslich, reichlich sich in siedendem Alkohol, auch in Essigäther auflöst, und aus dem einen wie dem anderen dieser Lösungsmittel in glasglänzenden, prismatischen Krystallen gewonnen wird. Gewöhnlich sind diese nach einer Prismenfläche tafelförmig ausgebildet und erhalten dadurch einen rectangulären Habitus. Die Verbindung, welche bei 59° schmilzt, stellt das Dichlorsubstitut des Methylphenylsulfons dar.

	Ber. f. $CHCl_2 . SO_2C_6H_5$:	Gefunden:
Cl	31,6	31,3 %.

Ueber die Ergebnisse ihrer näheren krystallographischen Untersuchung ist mir folgendes mitgetheilt worden:

Dichlormethylphenylsulfon.

Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}9945 : 1 : 1{,}0934$$
$$\beta = 88° 32'.$$

Beobachtete Formen: (110) ∞P, (100) ∞P∞, (001) oP, (101) −P∞, ($\bar{1}$01) P∞, (122) −P2.

$$(110) : (100) = 44° 50'$$
$$(100) : (101) = 41° 46'$$
$$(100) : (001) = 88° 32'$$

Optische Axenebene ⊥ Symmetrieebene. Doppelbrechung stark, positiv.

Es gelingt leicht, die ganze Menge der angewandten Phenylsulfonacetsäure durch Behandlung mit Chlor unter den angegebenen Bedingungen in Dichlormethylphenylsulfon zu verwandeln.

Ein Monochlorsubstitut scheint dabei nicht zu entstehen; als absichtlich bei einem Versuche das Einleiten von Chlor in einem Stadium unterbrochen wurde, wo noch reichlich unveränderte Phenylsulfonacetsäure vorhanden war, zeigte sich, dass der chemisch veränderte Theil der Verbindung auch nur aus Dichlormethylphenylsulfon bestand.

2. Bei den Versuchen der Einwirkung von Brom auf Phenylsulfonessigsäure wurden zunächst die Körper im Verhältniss gleicher Moleküle zusammengebracht, so zwar, dass langsam einer wässrigen Lösung der Säure das Brom hinzugefügt wurde. Die Reaction erfolgte nach einiger Zeit und bereits in der Kälte. Unter Verschwinden des Broms und

lebhafter Entwicklung von Kohlensäure schied sich ein gelblich gefärbtes, bald erstarrendes Oel aus, welches durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol leicht in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden konnte und, wie später gezeigt werden wird, aus dem Dibromsubstitute des Methylphenylsulfons bestand. Die von diesem abgehende Flüssigkeit gab beim Eindampfen unter nochmaliger Entwicklung von Kohlensäure einen aus unveränderter Phenylsulfonacetsäure und dem Monobromsubstitute des Methylphenylsulfons bestehenden Rückstand, dem sich durch Behandlung mit Sodalösung die Sulfonacetsäure leicht entziehen liess.

Das Monobrommethylphenylsulfon bildete bei 46° bis 48° schmelzende, wasserunlösliche, reichlich sich in siedendem Alkohol lösende, sehr glänzende, meist nach der Basis dicktafelförmige Krystalle.

Monobrommethylphenylsulfon.

Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1 : 0{,}7916 : 0{,}4497$$
$$\beta = 89° 21\tfrac{1}{3}'.$$

Beobachtete Formen: (001) o P, (010) ∞ P̄ ∞, (110) ∞ P, (011) P̄ ∞, (211) 2 P̄ 2.

$$(110)\ (010) = 38° 22'$$
$$(001)\ (011) = 29° 36'$$
$$(110)\ (001) = 89° 22'.$$

Spaltbarkeit vollkommen nach (001) o P. Optische Axenebene ‖ Symmetrieebene. Doppelbrechung stark, negativ.

Die Verbindung zeigte sich völlig identisch mit dem aus Methylenbromid und benzolsulfinsaurem Natrium durch Erhitzen in alkoholischer Lösung dargestellten Monobromsubstitute.

Das Dibrommethylphenylsulfon, welches wie das Monobromsubstitut in Wasser sich nicht löst, in siedendem Alkohol reichlich, aber weit weniger als dieses löslich ist, bildete grosse, meist flächenreiche Krystalle vom Habitus des entsprechenden und vollkommen isomorphen Dichlorsubstitutes, nur mit weniger vollkommenen Flächen.

Dibrommethylphenylsulfon.

Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}9647 : 1 : 1{,}0455$$
$$\beta = 88° 55'.$$

Dieselben Formen, wie die Chlorverbindung, ausserdem noch (120) ∞ P 2, ($\bar{1}$11) P und ($\bar{1}$02) $^1/_2$ P ∞.

(110) : (100) = 43° 58′
(100) : (101) = 42° 12′
(100) : (001) = 88° 55′.

Spaltbarkeit leicht nach (100).

Optische Axenebene und Doppelbrechung gleich der Chlorverbindung.

Anmerkung. Wenn man das nur an der Bromverbindung beobachtete ($\bar{1}$02) als primäres Hemidoma nimmt, erhält man für das Axenverhältniss b : c = 1 : 0,5467 (Cl), resp. 1 : 0,5227 (Br), d. h. fast übereinstimmend mit b : c der Monoderivate, dem Axenwinkel β ebenfalls sehr ähnlich ist.

	Ber. f. $CHBr_2 . SO_2C_6H_5$:	Gefunden:
Br	51,0	50,5 %.

Ganz ähnlich verhielt sich die Phenylsulfonacetsäure in Form eines ihrer Alkalisalze gegen Brom. Die mit einem Molekül des Agens in der Kälte versetzte wässrige Lösung von phenylsulfonacetsaurem Natrium schied nach einiger Zeit unter Entfärbung und lebhafter Kohlensäureentwicklung Dibrommethylphenylsulfon ab und gab dann beim Erwärmen unter nochmaliger Entwicklung von Kohlensäure in verhältnissmässig geringer Menge Monobrommethylphenylsulfon; die Mutterlauge von diesem enthielt nur mehr unverändertes phenylsulfonacetsaures Salz.

Bei Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Phenylsulfonessigsäure entstand natürlich nur Dibrommethylphenylsulfon.

	Gefunden:	Berechnet:
Br	50,9	51,0 %.[1])

b) Paratolylsulfonessigsäure.[2])

Diese Verbindung verhält sich gegen Chlor und auch gegen Brom der entsprechenden Benzolverbindung durchaus

[1]) Aus Methylphenylsulfon liess sich durch Erhitzen mit Brom in Chloroform kein Substitut erhalten. Ebenso wenig gelang es, das Sulfon durch Einwirkung von Chlor in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff in Chlorsubstitute zu verwandeln.

[2]) Hinsichtlich der krystallographischen Eigenschaften der Paratolylsulfonessigsäure hat mir mein Hr. College Kloos gütigst Nachstehendes mitgetheilt.

Grosse, flächenreiche Krystalle von mattem Glasglanz und mangelhafter Durchsichtigkeit. Die Flächen sind meist uneben. Habitus der

analog, d. h. giebt mit Chlor sofort Dichlormethyltoluylsulfon, mit Brom je nachdem ein Gemenge von Mono- und Disubstitut oder nur letzteres, gleichgültig ob man das Halogen auf die freie Säure oder auf ihr Natriumsalz einwirken lässt.

Das bei 114° schmelzende Dichlormethyl-p-tolylsulfon bildet in Wasser nicht, reichlich in siedendem Weingeist lösliche, sehr glänzende Krystalle, entweder mit vorherrschenden Pyramiden, wobei oft auch eine Prismenfläche gross ist, oder tafelförmig nach (100).

Dichlormethyl-p-toluolsulfon.

Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}5323 : 1 : 0{,}7909.$$

Beobachtete Formen: (001) o P, (011) $\breve{P}\infty$, (111) P, (110) ∞ P.

$$(001) : (011) = 38° 20\frac{1}{2}'$$
$$(011) : (111) = 49° 22'.$$

Optische Axenebene (001), 1. Mittellinie a, Doppelbrechung negativ.

	Ber. f. $CHCl_2 . SO_2C_7H_7$:	Gefunden:
Cl	29,7	29,8 %.

Das Monobrommethyl-p-tolylsulfon bildete nicht messbare, nur optisch als monosymmetrisch erkennbare, dünne Nadeln[1]),

---

Krystalle entweder rhomboidal tafelförmig oder pyramidal, alle von asymmetrischem Aussehen. Die Verwachsungen der Einzelindividuen deuten auf häufige Zwillingsbildung. Schleift man in der Richtung der vorherrschenden Krystallfläche ebene Flächen an und untersucht diese im Polarisationsinstrument, so zeigt sich ein Axenbild in der Form zweier Büschel, aber ohne Ringe. Die eine Axe tritt in der Nähe des Mittelpunktes des Gesichtsfeldes, die andere ganz am Rande aus. Die optische Axenebene fällt annähernd zusammen mit der längeren Diagonale der rhombischen Fläche. Nach Messungen im Institute des Hrn. Prof. Groth gehören die Krystalle dem triklinen Systeme an.

[1]) In Betreff dieser Krystalle hat mir Hr. Prof. Groth noch folgendes mitgetheilt:

„Zwischen diesen dünnen Nadeln befindet sich aber eine Anzahl dicktafelförmiger, rhombisch hemiëdrischer Krystalle. Beim Umkrystallisiren aus Essigäther, ebenso aus Alkohol, erhält man beide Arten von Krystallen, die rhombischen immer zuletzt.

Die letzteren haben sehr merkwürdige optische Eigenschaften, deren genaue Feststellung aber die Züchtung grösserer Krystalle erfordert. Ferner wären, falls es sich hier um dimorphe Modificationen handelt, Versuche über die Umwandlungsfähigkeit der einen in die andere nöthig.

die in siedendem Alkohol reichlich, nicht in Wasser löslich sind und bei 90°—92° schmelzen.[1])

	Ber. f. $CH_2Br.SO_2C_7H_7$:	Gefunden:
Br	32,1	32,2 %

Kürzlich hat sich nun Hr. Dr. Brugnatelli und zwar auf Grund weiterer von ihm angestellter Versuche und Beobachtungen über die in Rede stehenden Krystalle ungefähr wie folgt mir gegenüber ausgelassen.

Die Vermuthung, dass hier zwei verschiedene Modificationen derselben Verbindung vorlägen, habe ich fallen lassen müssen, da alle Versuche, die eine Modification in die andere zu verwandeln, scheiterten. Stets erhielt ich aus den monosymmetrischen Krystallen wieder monosymmetrische, aus den rhombischen wieder rhombische Krystalle. Ich glaube also, dass es sich um 2 verschiedene Substanzen handelt. Es tritt hiernach die Frage auf, welche von den beiden Substanzen das den Substituten von der Formel: $CH_2X.SO_2C_7H_7$ entsprechende Bromsubstitut darstellt. Diese Frage kann ich glücklicher Weise mit Sicherheit beantworten, da die monosymmetrischen Krystalle mit denen der Monojodverbindung isomorph sind. Leider sind die Krystalle nicht geeignet, gemessen zu werden, nur einer hat mir ziemlich gute Werthe gegeben. Die Resultate würde ich so zusammenstellen:

Monobrommethylparatolylsulfon (Krystalle aus Essigäther oder Alkohol). Lange, feine, weisse, nadelförmige Krystalle, denen der Monojodverbindung vollkommen ähnlich. Krystallsystem monosymmetrisch. Isomorph mit dem Monojodmethylsulfon. Beobachtete Flächen wie bei diesem, mit Ausnahme von (011), also: a (100), c (201), m (110). Ein einziger Krystall konnte gemessen werden und ergab:

$$(100):(110) = 52° 5'$$
$$(100):(201) = 55° 12'$$
$$(110):(201) = 69° 30'.$$

Optische Axenebene parallel zu (010).

Die beobachteten Werthe sind in diesem Falle nicht genügend, um das Axenverhältniss zu berechnen.

Ich werde nun versuchen, eine grössere Menge der fraglichen Krystalle zu erhalten, um zunächst die Frage zu entscheiden, ob hier ein anders zusammengesetzter Körper oder eine isomere Verbindung vorliegt. Die von Hrn. Brugnatelli aus dem Gemische erhaltenen rhombischen Krystalle zeigten den Schmelzp. 73°—77°.

[1]) Engelhardt hat in seiner Dissertation den Schmelzpunkt der Verbindung entschieden zu niedrig, bei 80°—82° angegeben. Bei dieser Temperatur schmelzen nach neueren von mir gemachten Erfahrungen nur die aus den letzten Mutterlaugen sich ergebenden, vielleicht mit etwas Methyltolylsulfon verunreinigten Krystalle. Ein aus anscheinend reinem Methylenbromid und sulfinsaurem Salz dargestelltes Präparat enthielt sogar Antheile, deren Schmelzp. über 92° lag.

Mit dieser Verbindung identisch erwies sich das aus Methylenbromid und toluolsulfinsaurem Natrium dargestellte Monobromsubstitut.

Das Dibrommethyl-p-tolylsulfon endlich stellt stets prismatisch ausgebildete Krystalle von starkem Glasglanze und sehr durchsichtig dar, die bei 116°—117° schmelzen, nicht in Wasser, reichlich in siedendem Alkohol, aber weit weniger als das entsprechende Monobromsubstitut löslich sind.

Dibrommethyl-p-tolylsulfon.

Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}3956 : 1 : 1{,}1030$$
$$\beta = 63° 59\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: (110) ∞P, (100) ∞P̆∞, (001) oP, (011) P̆∞, (120) ∞P̆2.

$$(100) : (110) = 51° 14'$$
$$(100) : (001) = 63° 59\frac{1}{2}'$$
$$(001) : (011) = 44° 45'.$$

Optische Axenebene ⊥ Symmetrieebene.

	Ber. f. $CHBr_2 . SO_2C_7H_7$:	Gefunden:	
Br	48,8	48,7	48,6 %.[1])

Diese Versuche zeigen, dass Dihalogensubstitute einer Sulfonessigsäure selbst in freiem Zustande, bei Ausschluss von Alkali, nicht existenzfähig sind und sofort nach ihrer Bildung in Dihalogensubstitute von Sulfonen unter Austritt von Kohlensäure zerfallen. Sie liefern ferner den Beweis, dass wenigstens die Monobromsubstitute jener Säuren und sogar innerhalb ihrer Alkalisalze in der Kälte beständige Verbindungen darstellen, erst bei höherer Temperatur der Sulfonspaltung unterliegen. Denn die Monohalogensubstitute von Sulfonen, welche bei den in Rede stehenden Versuchen erhalten wurden, können unmöglich in der von den Dihalogensubstituten abgegangenen wässrigen Flüssigkeit präexistirend angenommen werden, da sie in Wasser unlösliche Verbindungen darstellen. Ausserdem kann die Entwicklung von Kohlensäure während der Abscheidung jener Monohalogensubstitute bei Lage der Sache nur durch die Annahme der Gegenwart von Halogensubstituten der Sulfonessigsäure in jener Flüssigkeit

[1]) In dem durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Säure dargestellten Präparate.

erklärt werden. Durch die Unbeständigkeit dieser Verbindungen bei höherer Temperatur erklärt es sich auch, wesshalb bei der Einwirkung der Alkalisalze von Sulfinsäuren auf die gleichen Salze der Dichloressigsäure, wie oben gezeigt worden ist, sofort gechlorte Sulfone und nicht erst Verbindungen der Formel: $\begin{matrix} CHClSO_2R \\ | \\ COONa \end{matrix}$ erhalten wurden.

Es ist längst nachgewiesen worden, dass z. B. die freie Phenylsulfonessigsäure weit schwieriger der Sulfonspaltung unterliegt, als die an Basen gebundene. Eine wässrige Lösung jener Säure zersetzt sich selbst bei anhaltendem Kochen nicht, während eine gleiche Lösung eines ihrer Alkalisalze beim Kochen immer schneller Sulfon abspaltet; die dabei mehr und mehr zunehmende Alkalinität der Flüssigkeit muss begreiflich auf den Process mehr und mehr befördernd einwirken.[1])

Was für die Phenylsulfonacetsäure gilt, das gilt auch mutatis mutandis für die Halogensubstitute derselben, d. h. ihre Alkalisalze unterliegen leichter der Sulfonspaltung, als die freien Säuren. Durch besondere Versuche wurde ermittelt, dass, wenn man z. B. Chlor auf eine Lösung des Natriumsalzes der Phenylsulfonessigsäure einwirken lässt und dieselbe durch jeweiligen Zusatz von Alkali auch nur neutral erhält, die Zersetzung der Säure zu Dichlormethylphenylsulfon sich weit schneller vollzieht, als bei Einwirkung des Halogens auf die Lösung der freien Säure. Die Annahme aber, dass in jenem Falle die Säure durch das Alkali zunächst in Sulfon und dieses dann in gechlortes Sulfon übergeführt sein könnte, ist desshalb ausgeschlossen, weil die hier in Betracht kommenden Sulfone erfahrungsmässig (s. o.) sich direct nicht, selbst nicht unter weit günstigeren Bedingungen, als in allen den in Rede stehenden Fällen obwalteten, in Halogensubstitute verwandeln lassen.

Endlich wurde diese Versuchsreihe noch auf die

c) α-Phenylsulfonpropionsäure und die α-Tolylsulfonpropionsäure

ausgedehnt.

[1]) Vergl. die betreffenden Versuche in meiner gemeinschaftlich mit A. Rössing veröffentlichten Abhandlung: Zur Frage nach dem Verhalten der Halogenverbindungen von Alkoholradicalen gegen die Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureäthyläthers in den Ber. 22, 1447.

1. α-Phenylsulfonpropionsäure.

Zur Darstellung der α-Phenylsulfonpropionsäure erhitzt man zweckmässig äquimolekulare Mengen von benzolsulfinsaurem Natrium und α-Brompropionsäureäthyläther in Alkohol am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, bis durch den Geruch kein unveränderter Brompropionsäureester mehr nachweisbar ist, wozu 1—2 Tage erforderlich sind. Die alkoholische Flüssigkeit, welche sodann den Ester der α-Phenylsulfonpropionsäure enthält[1]), wird nunmehr annähernd von dem Alkohol befreit und mit Wasser versetzt, wodurch der Ester als ein gelbliches, nur schwach riechendes Oel zur Abscheidung gelangt. Nachdem dasselbe von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, durch Waschen mit einer schwachen Lösung von Soda, schliesslich mit reinem Wasser gereinigt ist, behandelt man es mit wässriger Natronlauge auf dem Wasserbade, bis völlige Verseifung eingetreten ist[2]), und setzt dann aus der alkalischen, vom Alkohol befreiten Lösung durch Salzsäure die Phenylsulfonpropionsäure in Freiheit. Vorausgesetzt, dass die Lösung des Salzes concentrirt genug ist, scheidet sich der grösste Theil der Säure, anfangs ölförmig, bald krystallinisch erstarrend ab. Der etwa in der Mutterlauge bleibende Rest kann derselben mit Aether entzogen werden.

Auch aus α-brompropionsaurem und benzolsulfinsaurem Natrium lässt sich die Säure darstellen. Eine Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium versetzt man mit einer äquivalenten

---

[1]) Mittelst des Chlorpropionsäureäthers scheint sich dieser nicht so leicht erzeugen zu lassen. Will man von dieser Verbindung ausgehen, so erhitzt man dieselbe besser mit der alkoholischen Lösung des Sulfinsäuresalzes in geschlossener Röhre einige Stunden auf etwa 110°.

[2]) Der Ester löst sich in Natronlauge von hinreichender Stärke unter Temperaturerhöhung auf, indem zunächst eine dem Natracetsäureester vergleichbare Verbindung entsteht. Zur Verseifung des Esters bedarf es längeren Erwärmens. Man befürchte nicht, dass der Process weiter, bis zur Sulfonspaltung geht, da dieser, wie später entwickelt werden wird, die Säure weit schwieriger unterliegt, als die niederen Glieder der Reihe, z. B. die Phenylsulfonacetsäure. Die Verseifung ist beendigt, wenn das aus der alkalischen Flüssigkeit durch Säuren Abscheidbare sich in einer Lösung von Natriumcarbonat auflöst, andernfalls enthält dasselbe noch unzersetzten Ester.

Menge α-Brompropionsäure, neutralisirt mit Natriumcarbonat, dampft über freiem Feuer bis zur Pflasterconsistenz ein, nimmt in Wasser auf, versetzt mit Salzsäure im Ueberschuss, kocht ohne weiteres zur Zerstörung etwa vorhandener unzersetzter Benzolsulfinsäure[1]) eine Zeit lang, übersättigt dann wieder mit Natriumcarbonat, trennt von etwa ungelöst bleibendem Benzoldisulfoxyd und fällt aus der erforderlichen Falls eingeengten Flüssigkeit durch Salzsäure die α-Phenylsulfonpropionsäure[2]), welche man zu ihrer Reinigung zweckmässig aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Eigenschaften. Die α-Phenylsulfonpropionsäure löst sich reichlich in siedendem Wasser, weit weniger in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, schmilzt vor ihrer Lösung in heissem Wasser und scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten anfangs ölförmig ab. Sehr leicht ist die Säure in siedendem Alkohol löslich. Auch Aether und siedendes Benzol lösen die Verbindung. Sie bildet lockere Aggregate kleinster, milchweisser Nadeln, die im polarisirten Lichte unter dem Mikroskope eine bedeutende (bis 27° gehende) Auslöschung zeigen, daher dem monosymmetrischen oder asymmetrischen Systeme angehören (Kloos).

Der Schmelzpunkt der aus siedendem Benzol erhaltenen Säure wurde nur wenig oberhalb des Schmelzpunktes der Phenylsulfonessigsäure (111°—112°), bei 115°—116° liegend gefunden.

	Ber. f. $CH_3—CHSO_2C_6H_5 . COOH$:	Gefunden:
C	50,47	50,3 %
H	4,67	4,8 „
S	14,95	—
O	22,91	—
	100,00	

Natriumsalz. Das lufttrockne Salz, welches aus Wasser, worin es sehr leicht löslich war, in Gestalt einer zusammenhängenden weichen Masse zurückblieb, welche zertrümmert

[1]) Benzolsulfinsäure geht beim Kochen ihrer wässrigen Lösung in Sulfonsäure und wasserunlösliches Disulfoxyd über.

[2]) Die etwa vorhandene Benzolsulfonsäure bleibt in Lösung. Aether nimmt aus der Flüssigkeit auch nur Phenylsulfonpropionsäure auf, da Benzolsulfonsäure in Aether nicht löslich ist.

unter dem Mikroskope lebhafte Polarisation zeigte (Kloos), enthielt 8,4 % Natrium. Die Formel $CH_3.CHSO_2C_6H_5.COONa$ verlangt 8,5 % Na.

Die wässrige Lösung des Salzes lässt sich längere Zeit kochen, ohne dass alkalische Reaction eintritt, erleidet also keine Sulfonspaltung. Dadurch unterscheidet sich das Salz von den entsprechenden der niederen Gliedern der Reihe, z. B. der Phenylsulfonacetsäure, welche unter diesen Umständen, wie schon oben angegeben wurde, jene Zersetzung weit schneller erfahren. Erhitzt man jedoch das lufttrockne Salz auf ungefähr 110° nur kurze Zeit, so entsteht unter Austritt von Kohlendioxyd als Natriumcarbonat bei 41°—42° schmelzendes Aethylphenylsulfon:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHSO_2C_6H_5 \\ | \\ COONa \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2SO_2C_6H_5 \end{array} + NaHCO_3.$$

Noch leichter erfährt selbstverständlich das Salz die Sulfonspaltung bei Gegenwart freien Aetzalkalis.

Baryumsalz. Das lufttrockne Salz, welches in Wasser leicht lösliche, blättrige Aggregate bildete, die aus regellos gestalteten, scherbenförmigen, stark durchsichtigen Blättchen bestanden, welche im polarisirten Lichte wirkungslos blieben (Kloos), enthielt 22,2 % Baryum, woraus sich die Formel $(CH_3.CHSO_2C_6H_5.COO)_2Ba + 2H_2O$, welche 22,9 % Baryum verlangt, berechnet.

Aethyläther. Schwach gelbliches, dickliches, fast geruchloses Oel, bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrend, schon bei etwa 17° sich wieder verflüssigend.

α-α-Phenylsulfonbrompropionsäure.

In das Molekül der α-Phenylsulfonpropionsäure lässt sich unter geeigneten Bedingungen ein Atom Brom und auch Chlor einführen, ohne dass Sulfonspaltung eintritt. Durch dieses Verhalten lehnt sich die Säure an die niederen Glieder ihrer Reihe, z. B. die Phenylsulfonessigsäure und die Tolylsulfonessigsäure an, deren Monobromsubstitute einen gewissen Grad von Beständigkeit besitzen, wie aus den oben mitgetheilten Versuchen gefolgert werden kann.

Bringt man unter Wasser oder in Aether gleiche Moleküle α-Phenylsulfonpropionsäure und Brom bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so bildet sich ziemlich schnell und glatt das Monobromsubstitut der Säure. Lässt man nach dem Verschwinden des Broms zur Beseitigung des anhängenden Bromwasserstoffs die auf die eine oder andere Weise erhaltene Flüssigkeit mit dem darin etwa ungelöst enthaltenen Bromsubstitute in flacher Schicht an der Luft verdunsten und schliesslich über Kalk stehen, so hat man das Monobromsubstitut der Säure so gut wie rein vor sich.[1]) Zur völligen Reinigung krystallisirt man dasselbe aus Aether, siedendem Benzol oder Wasser von 60°—80° unter Zusatz von so viel Alkohol um, dass die Lösung beim Erkalten anfangs klar bleibt. Aus gesättigter Lösung in Wasser allein scheidet sich in der Regel zunächst ein Theil der Säure ölförmig ab.

	Ber. f. $CH_3—CBrSO_2C_6H_5—COOH$:	Gefunden:
Br	27,3	27,5 %.

Die α-α-Phenylsulfonbrompropionsäure tritt in Krystallkrusten, welche aus kleinen, dicken, lebhaft glasglänzenden Prismen mit einer schiefen Endfläche bestehen, und in feinsten Nadeln auf, die aus einer Zerfaserung jener hervorzugehen scheinen. Unter dem Mikroskope zeigen sich undeutliche Endflächen und garbenförmige Gruppen, mit anscheinend orientirter Auslöschung der Einzelindividuen (Kloos). Sie schmilzt bei 134° und hat eine ausgeprägte Neigung, der Sulfonspaltung anheim zu fallen. Kocht man die wässrige Lösung der Säure, so trübt sie sich bald, indem sich unter Kohlensäureentwicklung monobromirtes Aethylphenylsulfon ausscheidet, und nach einiger Zeit enthält die Lösung keine unveränderte Säure mehr. In einer kalten Lösung von Natriumcarbonat lässt sich die Säure unverändert aufnehmen, erhitzt man aber die Salzlösung zum Sieden, so wird sie fast augenblicklich, und auch wenn sie

[1]) Das Produkt muss in einer kalten Lösung von Natriumcarbonat völlig löslich sein. Ist es dieses nicht, was nur bei fehlerhaftem Arbeiten der Fall sein wird — wo in Folge zu weitgehender Temperaturerhöhung Bildung von gebromtem Sulfon stattfindet — so nimmt man zunächst in Sodalösung auf und fällt aus der klaren Lösung die Säure durch Salzsäure.

völlig neutral, oder sogar schwach sauer reagirt, trübe durch Abscheidung von gebromtem Sulfon, sowie alkalisch oder stärker alkalisch durch Bildung von Natriumcarbonat. Ja selbst wenn man äquivalente Mengen der gebromten Säure und benzolsulfinsauren Natriums in wässriger Lösung zusammenbringt, wo also, wenn die Annahme gestattet ist, dass beide Verbindungen sich zu Sulfinsäure und dem Natriumsalz der gebromten Säure umsetzen, eine äquivalente Menge jener Säure in freiem Zustande vorhanden ist, und dann nur gelinde erwärmt, findet fast sofort Trübung der Flüssigkeit statt. Hieraus ergiebt sich, dass die Alkalisalze der gebromten Säure kaum existenzfähig sind. Und in der That, wenn man einer Lösung des Natriumsalzes der α-Phenylsulfonpropionsäure Brom hinzufügt und nicht für sehr gute Abkühlung Sorge trägt, so scheidet sich sofort gebromtes Sulfon ab.

Das Bromsubstitut bildet nicht in Wasser, reichlich in Alkohol, in Aether und auch in Benzol lösliche Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 49°—50° zu liegen scheint.[1])

Die Krystalle bestehen aus rectangulären Tafeln, welche nach den optischen Eigenschaften dem rhombischen Systeme angehören. Senkrecht zur Tafelfläche steht die erste Mittellinie der optischen Axen, deren Ebene parallel einer Kante des Rechtecks und dem Winkel für Roth fast Null, für Gelb circa 20°, für Blau ziemlich gross ist.

	Ber. f. $C_2H_4 . Br . SO_2C_6H_5$:		Gefunden:[2])	
C	38,6	—	38,2	38,4 %
H	3,6	—	3,6	3,9 „
Br	32,1	32,1	32,5	32,2 „
SO_2	25,7	—	—	—
	100,0			

Die Verbindung hat die der Formel: $CH_3—CHBrSO_2C_6H_5$ entsprechende Constitution, ist also Aethylidenbromphenylsulfon, und dem entsprechend die Säure, woraus sie sich auf dem Wege der Sulfonspaltung bildet, α-α-Bromphenylsulfon-

[1]) Eine Anzahl von Präparaten zeigte einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, 42°—43°, 44°—45°. Es scheint, als ob sehr geringe und schwer zu beseitigende Beimengungen gewisser Verunreinigungen den Schmelzpunkt herabdrücken.

[2]) In Präparaten verschiedener Darstellung.

propionsäure. Dass das in Rede stehende Substitut jene Constitution besitzt und nicht die durch die Formel:

$$CH_2Br.CH_3SO_2C_6H_5$$

ausgedrückte, geht mit voller Bestimmtheit schon aus seinem Verhalten gegen sulfinsaures Alkali hervor. Erhitzt man die alkoholische Lösung des Substitutes mit z. B. benzolsulfinsaurem Natrium selbst in geschlossener Röhre längere Zeit auf 100°, so findet keine Einwirkung statt. Wäre das Substitut der Formel: $CH_2Br.CH_2SO_2C_6H_5$ entsprechend constituirt, so würde es unter diesen Umständen leicht in Aethylendiphenylsulfon verwandelt werden. Auch müsste es den Charakter eines Alkoholbromids besitzen und demnach durch Behandeln mit Kali, wie das früher von mir in Gemeinschaft mit Damköhler beschriebene Chlorid des phenylsulfonirten Aethylalkohols (s. oben), in Phenylsulfonäthylalkohol überzuführen sein, was thatsächlich nicht möglich waz.[1])

Die α-Phenylsulfonpropionsäure nach dem Vorgange von A. Michael und A. M. Comey, resp. G. M. Palmer, aus Jodmethyl und dem Natriumsubstitute des Phenylsulfonacetsäureesters im Sinne der Gleichung:

$$CH_2Na.C_6H_5SO_2.COOC_2H_5 + CH_3J = NaJ + CH_3.CH.C_6H_5SO_2.COOC_2H_5$$

darzustellen, gelang eben so wenig, als irgend eine der anderen von den genannten Chemikern mittelst jenes Natracetsäureesters angeblich ausgeführten Synthesen.[2])

10 Grm. Phenylsulfonacetsäureäthyläther wurden in absolutem Alkohol gelöst, mit einer gleichen Lösung von 1 Grm. Natrium, dann mit einer äquivalenten Menge von Jodmethyl versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, unter

---

[1]) Nähere Mittheilungen über das nicht uninteressante Verhalten des Aethylidenbromphenylsulfons gegen verschiedene Agentien hoffe ich in Kürze machen zu können. Hier möge schon gesagt werden, dass aus dem Substitute mittelst Natriumphenylmercaptids ein Produkt erhalten wurde, welches bei der Oxydation Aethylendiphenylsulfon und Aethylidendiphenylsulfon lieferte.

[2]) Vergl. die bezüglichen Mittheilungen von R. Otto u. A. Rössing in der Abhandlung: Zur Frage nach dem Verhalten der Halogenverbindungen von Alkoholradicalen gegen die Natriumverbindung des Phenylsulfonacetsäureäthyläthers in Ber. 22, 1447.

jeweiligem Zusatz von etwas Jodmethyl, erhitzt, bis die alkalische Reaction verschwunden war, wozu etwa 4 Tage (nach Michael u. s. w. bei Anwendung von Jodäthyl nur 5—6 Stunden) erforderlich waren. Nach dem Verjagen des dann noch vorhandenen Jodmethyls und des grössesten Antheils des Weingeistes, schied Wasser ein durch etwas Jod gefärbtes Oel ab, welches bei Behandlung mit verdünnter Natronlauge schnell erstarrte und durch Aufnehmen in Alkohol nur bei 88°—89° schmelzendes Methylphenylsulfon lieferte. Die alkalische Flüssigkeit gab nach Uebersättigen mit Salzsäure an Aether bei 111°—112° schmelzende Phenylsulfonessigsäure ab.

Zu ähnlichem negativen Resultate führte ein Versuch, bei welchem unter Ausschluss eines Lösungsmittels der trockne Natracetsäureester mit überschüssigem Jodmethyl einige Stunden in geschlossener Röhre auf 100° erhitzt wurde. Als die Reactionsmasse durch Erwärmen vom überschüssigen Jodmethyl befreit war, schied Wasser in geringer Menge ein gelbes Oel ab, welches leicht zu Methylphenylsulfon verseifbar war. Die davon abgehende wässrige alkalische Flüssigkeit gab nach Uebersättigung mit Schwefelsäure an Aether allein Phenylsulfonessigsäure ab.

Diese Versuchsergebnisse gestatten nur die Annahme, dass das Jodmethyl nicht in Reaction mit der Natracetsäureverbindung getreten war, dass diese in dem einen Falle, bei Gegenwart von Alkohol, vielmehr zunächst zu Aetznatron und Phenylsulfonacetsäureester zerlegt wurde, wovon letzterer dann weiter auf dem Wege der Verseifung theilweise in phenylsulfonacetsaures Salz und dieses durch Sulfonspaltung in Methylphenylsulfon und Carbonat zerfallen musste. Das schliessliche Verschwinden der alkalischen Beschaffenheit der Flüssigkeit kann nur auf eine Wechselwirkung zwischen dem Carbonat und dem Jodmethyl zurückgeführt werden.

Die α-Phenylsulfonpropionsäure in ihr Dibromsubstitut oder ein dibromirtes Sulfon überzuführen, ist nicht gelungen. Lässt man auf je 1 Mol. der Säure in Wasser unter gelindem Erwärmen 2 Mol. Brom einwirken, so bleibt die Hälfte des Broms ausser Reaction, und es entsteht nur ein Gemisch von einfach gebromter Säure und Aethylidenbromphenylsulfon. Wenn man unter Druck bei 100° operirt, so resultirt nur die

letztere Verbindung. Auch durch Einwirkung des Agens bei Ausschluss von Wasser, in Chloroform, wurde das Problem nicht gelöst.[1])

Gegen Chlor verhielt sich die α-Phenylsulfonpropionsäure ähnlich wie gegen Brom.

Beim Einleiten von Chlor in die Lösung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur trübte sich dieselbe nicht; erst als nach längerem Einleiten des Agens die Flüssigkeit erhitzt wurde, fand Trübung statt. Diese war durch Aethylidenchlorphenylsulfon bedingt, das sich als identisch mit dem Produkte der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Aethylidenchlorid oder α-dichlorpropionsaurem Natrium erwies. Noch leichter bildete sich jenes gechlorte Sulfon bei Einwirkung des Halogens auf eine gelinde erwärmte Lösung des Natriumsalzes der Phenylsulfonpropionsäure.

Diese Versuche beweisen zur Genüge, dass gleich der α-Monobrom-α-phenylsulfonpropionsäure die monochlorirte Säure bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähig ist, bei höherer Temperatur aber leicht, namentlich in Form ihres Alkalisalzes, Sulfonspaltung erleidet. Aus der Constitution des dabei sich ergebenden Chlorsubstitutes folgt, dass die gechlorte Säure der Reihe der α-Substitute angehört, und dass demnach Chlor analog dem Brom auf α-Phenylsulfonpropionsäure einwirkt.

2. α-p-Tolylsulfonpropionsäure.

Die Säure wurde, wie die entsprechende Phenylverbindung, durch Verseifung ihres aus α-Brompropionsäureäther und p-toluolsulfinsaurem Natrium durch Erhitzen in Alkohol unter Druck bei 150° erhaltenen ölförmigen Esters dargestellt. Sie bildete aus verdünntem Weingeist, worin sie reichlich löslich ist, erhalten, farblose, krystallinische Krusten, welche Anlagen zur säulenförmigen Entwicklung zeigen (Kloos) und bei 37° schmelzen. Durch Kali erleidet die Säure leicht Sulfonspaltung.

---

[1]) Die Versuche, die dibromirte Phenylsulfonpropionsäure in Form ihres Aethyläthers zu erhalten, sind noch nicht abgeschlossen. Es wird unten gezeigt werden, dass in dieser Form die Dibromsubstitute der Phenylsulfonacetsäure und Tolylsulfonacetsäure existenzfähig sind.

Das so erhaltene Sulfon war identisch mit dem bei 55°—56° schmelzenden Aethylparatolylsulfon, welches u. A. aus toluolsulfinsaurem Natrium und Bromäthyl entsteht.

Chlor verhielt sich gegen die Säure wie gegen die entsprechende Phenylverbindung. Das bei Behandlung einer erwärmten Lösung des Natriumsalzes der α-Tolylsulfonpropionsäure mit Chlor entstandene wasserunlösliche Produkt der Sulfonspaltung der zunächst entstehenden gechlorten Säure war identisch mit dem Aethylidenchlorphenylsulfon, welches u. A. aus Aethylidenchlorid und toluolsulfinsaurem Natrium sich erhalten lässt. Es schmolz wie dieses bei 80°.

Nach seiner Elementaranalyse enthielt es 46,7% Kohlenstoff und 4,5% Wasserstoff. Die Formel $CH_3 . CHClSO_2C_6H_5$ verlangt 46,9% Kohlenstoff und 4,4% Wasserstoff.

B. In Form von Estern.[1])

Die Versuche, über welche in diesem Abschnitt Bericht erstattet werden soll, bezweckten, die Frage nach der Existenzfähigkeit von Halogensubstituten alkylsulfonirter Fettsäureester zur Erledigung zu bringen, eine Frage, die nicht nur an und für sich Interesse darbot, sondern auch dazu angethan erschien, die weitere, oben angeregte Frage zur Erledigung zu bringen, ob die aus den Produkten der Einwirkung von sulfinsaurem Alkali auf Dichloressigsäureäther erhaltenen Monochlorsubstitute von Sulfonen in jenen präexistirten oder aber, ob sie aus den zunächst bei der Reaction gebildeten Chlorsubstituten von Sulfonessigsäureestern auf dem Wege der Verseifung und Sulfonspaltung entstanden. Die Resultate der bezüglichen Versuche sprechen zu Gunsten der letzteren Ansicht, denn sie zeigen die Existenzfähigkeit jener Verbindungen.

a) Phenylsulfonessigsäureäthyläther.

Durch trocknes Chlorgas, welches im zerstreuten Tageslichte in den geschmolzenen, wie auch in den in Benzol gelösten Aether eingeleitet wurde, konnte keine Veränderung desselben

[1]) D. h. Einwirkung sulfinsaurer Alkalisalze auf dihalogenisirte Ester von Fettsäuren.

erzielt werden. Als aber die Verbindung mit trocknem Brom, im Verhältniss gleicher Moleküle, einige Zeit in geschlossener Röhre nur auf etwa 90° erwärmt wurde, zeigte sich, dass Reaction stattgefunden hatte. Die ursprünglich dunkelbraune Farbe der flüssigen Mischung der Agentien hatte einer hellbraunen Platz gemacht, und beim Oeffnen der Röhre entwichen Ströme von Bromwasserstoff. Kohlensäure, wie auch Bromäthyl konnten nicht nachgewiesen werden.

Nach dem Verjagen des Bromwasserstoffs durch gelindes Erwärmen, erstarrte die Masse beim Abkühlen theilweise krystallinisch, unter Abscheidung von unverändert gebliebenem Phenylsulfonacetsäureester. Da von vornherein darauf verzichtet werden musste, diese Verbindung von dem gleichzeitig vorhandenen flüssigen Reactionsprodukte — dem muthmasslichen Bromsubstitute des Esters — zu trennen, es auch wesentlich nur darauf ankam, die Gegenwart dieses nachzuweisen, nicht dasselbe zu isoliren, so wurde der Inhalt der Röhre nach thunlichster mechanischer Beseitigung der starren Antheile mit kohlensäurefreier, verdünnter Natronlauge vorsichtig, um Sulfonspaltung der aus der Verseifung des jedenfalls noch in gewissen Antheilen vorhandenen Phenylsulfonacetsäureesters hervorgehenden Phenylsulfonacetsäure sicher zu vermeiden, erwärmt. Falls das Produkt Bromsubstitute des Esters enthielt, mussten auch diese verseift werden, und, da nach den vorliegenden Erfahrungen Halogensubstitute weder der freien noch der an Alkali gebundenen Phenylsulfonessigsäure nicht existenzfähig sind, deren Zersetzungsprodukte, Kohlensäure und Bromsubstitute des Methylphenylsulfons, entstehen.

Es zeigte sich nun, dass die nach der Behandlung des Reactionsproduktes mit Natronlauge erhaltene wässrige, alkalische Flüssigkeit reichlich Carbonat enthielt, und dass das ungelöst vorhandene Oel, welches beim Erkalten sofort krystallinisch erstarrte, nichts weiteres als das oben beschriebene, bei 76° schmelzende Dibrommethylphenylsulfon war. Aus der alkalischen wässrigen Flüssigkeit, die natürlich auch Alkohol enthielt, konnte eine reichliche Menge Phenylsulfonessigsäure abgeschieden werden.

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass das Produkt der Einwirkung von Brom auf Phenylsulfonessigäther ein

Dibromsubstitut dieser Verbindung enthielt. Es war demnach mit je 2 Molekülen Brom 1 Molekül des Aethers in Wechselwirkung getreten und somit, da die Körper im Verhältnisse gleicher Moleküle zusammengebracht wurden, die Hälfte des Aethers unverändert geblieben. Bei Wiederholung des Versuches unter Anwendung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Ester gelang es, die ganze Menge dieses in Dibromsubstitut zu verwandeln. Es resultirte eine krystallinische, von einem dicken Oele durchtränkte Masse. Als ein Theil dieser zur Entfernung des Oeles auf einer porösen Porcellanplatte frei an die Luft gelegt wurde, zeigte sich, dass langsam Kohlensäure abgespalten und schliesslich ein Körper gebildet wurde, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 76° schmolz und Dibrommethylphenylsulfon war.

Es war hiernach der gebromte Ester an der Luft schon durch die Feuchtigkeit derselben verseift und dann auf dem Wege der Sulfonspaltung weiter verändert worden: ein Beweis für seine geringe Beständigkeit. Das unmittelbar aus der Röhre entnommene, vorher nur durch gelindes Erwärmen vom Bromwasserstoff möglichst befreite Produkt, mit wässriger Natronlauge verseift, trat an diese reichliche Mengen von Kohlensäure ab und ging in Dibrommethylphenylsulfon über.

Beim Erhitzen des Phenylsulfonessigsäureäthers mit Brom auf eine höhere Temperatur, als bei den oben erörterten Versuchen angewandt wurde, z. B. auf 110°, scheint der grösseste Theil des entstehenden Dibromsubstitutes sofort weiter verändert, in Kohlensäure, Dibromsulfon und andere zum Theil ölige Produkte übergeführt zu werden.

b) p-Tolylsulfonessigsäureäthyläther.

Die Versuche mit dieser Verbindung gaben Resultate, die sich den soeben erörterten im Wesentlichen an die Seite stellen lassen. Es darf daher wohl von einer eingehenden Beschreibung derselben Abstand genommen werden. Das durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. des Aethers in geschlossener Röhre und bei etwa 90° erhaltene krystallinische Produkt[1]) gab bei der Verseifung mit Kalilauge unter Aus-

[1]) Ich darf nicht unerwähnt lassen, dass in den Gasen, die beim Oeffnen der Röhren entwichen, immer kleine Mengen von Kohlensäure

tritt von Kohlensäure bei 117° schmelzendes Dibrommethylphenylsulfon und wurde auch wie das bei den Versuchen mit Phenylsulfonacetester erhaltene Produkt an der Luft langsam in dieses Substitut verwandelt. Schneller vollzog sich diese Umwandlung beim Erhitzen in offener Schale und im Wasserbade. Es ist wohl anzunehmen, dass der Druck, unter welchem sich die in Rede stehenden gebromten Ester, bei den Versuchen in geschlossener Röhre bilden, wesentlich mit Bedingung ihrer Erhaltung ist.

IV. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylsulfonessigsäure.

Die Versuche, über welche schliesslich noch in dieser Abhandlung berichtet werden soll, hatten namentlich den Zweck, die Frage zu entscheiden, ob, ähnlich wie Halogensubstitute der Phenylsulfonessigsäure in ihren Estern existenzfähig sind, sie auch in ihren Chloriden sich darstellen lassen.

Es wurde zunächst durch Einwirkung von Phosphorchlorid das Säurechlorid und aus diesem durch Behandlung mit weiteren Mengen von Phosphorchlorid ein gechlortes Säurechlorid zu erhalten versucht.

Gleichen Molekülen entsprechende Mengen von sorgfältig getrockneter Phenylsulfonacetsäure und Chlorphosphor wurden innig gemischt, wobei das Gemenge bäld teigig, dann flüssig wurde. Das entstandene Phosphoroxychlorid wurde abdestillirt, der Rückstand zwischen Fliesspapier schnell abgepresst und aus wasser- und alkoholfreiem Aether umkrystallisirt. Es resultirten kleine, an der Luft schnell veränderliche Krystalle, die bei 58° schmolzen und aus Phenylsulfonacetylchlorid bestanden.

	Ber. f. $CH_2 . SO_2C_6H_5 . COCl$:	Gefunden:
Cl	16,3	15,3 %.

Die leichte Veränderlichkeit der Verbindung an der Luft und der dadurch bedingte Gehalt an regenerirter, vielleicht auch an nicht veränderter Phenylsulfonessigsäure erklären hinlänglich den zu niedrig gefundenen Chlorgehalt. Für die Iden-

---

enthalten waren. Bei den Versuchen mit der Phenylverbindung war dieses, wie oben gesagt wurde, nicht der Fall.

tität der Verbindung mit Phenylsulfonacetylchlorid bürgt zudem der Umstand, dass sie sich mittelst Alkohol leicht in bei 40° schmelzenden Phenylsulfonacetsäureäthyläther, durch Ammoniak nicht minder leicht in Phenylsulfonacetamid (Schmelzp. 153°) überführen liess.

Nach Analogie der von H. Hübner gefundenen Thatsache, dass bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Acetylchlorid neben mehrfach gechlorten Aethanen mehrfach gechlorte Acetylchloride entstehen[1]), wurde nun durch Einwirkung von 2 Mol. jenes Agens auf 1 Mol. der Säure zunächst ein einfach gechlortes Phenylsulfonacetylchlorid darzustellen versucht. Zu dem Zwecke wurde ein Gemenge von 7,5 Grm. Säure und 15,6 Grm. Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler im Oelbade einige Zeit auf 110° erwärmt. Bei der hierauf vorgenommenen Destillation ging zuerst Phosphortrichlorid (Siedep. 74°) und dann Phosphoroxychlorid (Siedep. 110°) über. Als Rückstand blieb eine in der Kälte krystallinisch erstarrende Masse. Um zu ermitteln, woraus diese bestand, wurde sie mit Wasser vermischt, wodurch sich unter Erwärmung und Kohlensäureentwicklung ein anfangs öliger, bald krystallinischer Körper bildete, der, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 56° schmolz und auch im übrigen identisch mit dem aus Phenylsulfonacetsäure und Chlor erhaltenen Dichlormethylphenylsulfon gefunden wurde.

	Ber. f. $CHCl_2 . SO_2C_6H_5$:	Gefunden:
Cl	31,6	31,4 %.

Die von diesem Substitut abgegangene wässrige Flüssigkeit enthielt ausser Salzsäure nichts als Phenylsulfonacetsäure, welche bei Lage der Sache nur aus ihrem in dem Reactionsprodukte enthaltenen Chloride sich gebildet haben konnte.

Bei Einwirkung von 2 Mol. Phosphorchlorid auf 1 Mol. Säure wird also zunächst wiederum das Chlorid derselben gebildet. Aus diesem entsteht dann, indem mit jedem Molekül desselben 2 Mol. Phosphorchlorid in Wechselwirkung treten, neben Phosphorchlorid ein Dichlorsubstitut, das Chlorid der Phenylsulfondichloressigsäure: $CCl_2SO_2C_6H_5 . COCl$, welches schliesslich durch Wasser in die entsprechende Säure und, da Dihalogensubstitute der Phenylsulfonessigsäure, wie oben bewiesen

[1]) Ueber einige Zersetzungen des Acetylchlorids. Ann. Chem 120, 330.

wurde, nicht existenzfähig sind, in Dichlormethylphenylsulfon und Kohlensäure zerfallen musste. Da nach der Bildung von Phenylsulfonacetylchlorid unter den gegebenen Verhältnissen auf jedes Molekül desselben nur noch 1 Mol. Phosphorchlorid vorhanden war, so liegt es auf der Hand, dass nicht mehr als die Hälfte des Säurechlorids in Dichlorsubstitut verwandelt werden konnte. Dadurch erklärt sich begreiflich das Vorkommen von Phenylsulfonacetylchlorid in dem Reactionsprodukte. Lässt man endlich auf jedes Molekül Säure 3 Mol. Phosphorchlorid einwirken, wo man annehmen sollte, dass die Reaction nach Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2 . SO_2C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix} + 3PCl_5 = POCl_3 + 2PCl_3 + 3HCl + \begin{matrix} CCl_2 . SO_2C_6H_5 \\ | \\ COCl \end{matrix}$$

vor sich gehen, also alle Säure in das Chlorid des Dichlorsubstitutes verwandelt werden müsste, so findet eine weitergehende Reaction, die u. A. durch des Auftreten von Benzolsulfonchlorid und gechlorten Benzolen, auch wohl kleinen Mengen von Chlorschwefel gekennzeichnet wird, statt. Die Ausbeute an Dichlormethylphenylsulfon ist unter diesen Bedingungen natürlich eine geringe.

Diese Versuche gestatten den Schluss, dass, ebenso wie Dihalogensubstitute der Sulfonessigsäuren in ihren Estern, sie auch in ihren Halogenanhydriden existenzfähig sind.

Am Schlusse dieser Abhandlung möge es mir noch gestattet sein, auf die Analogien der darin behandelten Sulfoncarbonsäuren mit einer anderen Gruppe von Säuren, den Ketonsäuren, hinzuweisen.

Da diese Verhältnisse schon in früheren Abhandlungen von mir angedeutet worden sind[1]) und bei Gelegenheit der

[1]) R. Otto: Analogien zwischen Ketonsäuren und alkylsulfonirten Fettsäuren. Ber. **21**, 89. R. Otto u. W. Otto: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Analogien zwischen alkylsulfonirten Fettsäuren und Ketonsäuren. Das. **21**, 992. In dieser Abhandlung wurde als Produkt der Sulfonspaltung der α-Phenylsulfonbuttersäure das Phenylnormalpropylsulfon, identisch mit dem aus Normalpropylbromid und benzolsulfinsaurem Natrium entstehenden, bei 44° schmelzenden Körper beschrieben. Die Resultate der mittlerweile von Hrn. Brugnatelli ausgeführten krystallographischen Untersuchung mögen hier nachträglich einen Platz finden.

Das Sulfon: $CH_3 . CH_2 . CH_2 . SO_2C_6H_5$ bildet mässig glasglänzende

Mittheilung neuer Thatsachen über kurz von Hrn. Rössing in diesem Journal zusammenfassend entwickelt werden sollen, so kann ich mich hier auf eine ganz kurze Darlegung derselben beschränken.

Wie sich nach Kolbe's Vorgang die Sulfone den Acetonen, so lassen sich den Ketonsäuren die Sulfoncarbonsäuren vergleichen. Da diese sich so zu den Ketonsäuren verhalten, wie die Sulfone zu den Ketonen, so müsste man sie als die eigentlichen Sulfonsäuren bezeichnen und würde dieses wohl auch thun, wenn die Bezeichnung nicht lange vor dem Bekanntwerden der Verbindungen an eine andere Gruppe von Säuren vergeben worden wären. Es möge trotzdem erlaubt sein, bei den nachstehenden Entwicklungen die in Rede stehenden Säuren lediglich der Kürze wegen als Sulfonsäuren zu bezeichnen.

Wie man bekanntlich 3 Klassen von Ketonsäuren unterscheidet, α-Ketonsäuren, worin CO und COOH direct verbunden sind, β-Ketonsäuren, in denen die genannten Radicale durch ein Methylen (CH_2) oder ein alkylirtes Methylen ($CH.\overset{|}{R}$) getrennt sind, und γ-Ketonsäuren, worin Carbonyl und Carb-

---

Krystalle von zweierlei Habitus, tafelförmig nach der Basis, dünnprismatisch durch Vorherrschen von Basis und Symmetrieebene; daneben auch Krystalle, welche Uebergänge dieser beiden Typen darstellen.

Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}1517 : 1 : \ ?$$
$$\beta = 81^\circ\ 1'.$$

Beobachtete Formen: (001) oP, (010) $\infty\breve{P}\infty$, (110) ∞P, (210) $\infty\breve{P}2$.

(010) : (110) 41° 19'.
(110) : (001) 84° 5'.

Spaltbar nach (001) vollkommen.

Optische Axenebene (010), 1. Mittellinie $\perp$ (001). Doppelbrechung stark positiv.

Das aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Normalpropylbromid dargestellte p-Tolylnormalpropylsulfon bildet bei 53° schmelzende, nicht in Wasser, leicht in heissem Alkohol lösliche Krystalle, die nach Kloos Säulchen und kleine rectanguläre Tafeln von starkem Glasglanz darstellen, im Polarisationsinstrumente unter dem Mikroskope eine geringe Auslöschungsschiefe zeigen und daher dem monosymmetrischen oder asymmetrischen Krystallsysteme angehören.

oxyl sich durch mehrere Methylradicale (oder ein aromatisches Alkyl) geschieden befinden, so kann man auch 3 verschiedene Kategorien von Sulfonsäuren annehmen, worin die specifischen Radicale SO_2 und COOH entweder direct mit einander verbunden oder in derselben Weise von einander getrennt sind, wie in den Ketonsäuren. Wie bekanntlich die α- und γ-Ketonsäuren in freiem Zustande beständige Verbindungen darstellen, so sind die freien β-Ketonsäuren sehr unbeständiger Natur, durch ihre ausgeprägte Neigung, sich in Kohlendioxyd und Ketone zu spalten, von den anderen Ketonsäuren wesentlich unterschieden. Die in dieser Abhandlung erwähnten Sulfonsäuren, die Phenylsulfonacetsäure, die p-Tolylsulfonacetsäure und die α-Phenylsulfonpropionsäure, gehören ohne Ausnahme der Gruppe der β-Sulfonsäuren an; in den beiden ersteren sind SO_2 und COOH durch ein Methylen, in der letzteren durch ein methylirtes Methylen getrennt. Sie stellen sich nun dadurch den β-Ketonsäuren zur Seite, dass sie sämmtlich unter geeigneten Bedingungen, wenn auch keineswegs so leicht wie die entsprechenden Ketonsäuren, der der Ketonspaltung vergleichbaren Sulfonspaltung unterliegen.[1]) In freiem Zustande sind sie wohl charakterisirte, ohne weiteres nicht zur Zersetzung geneigte Verbindungen. Ihre Neigung zur Sulfonspaltung und ihre Aehnlichkeit mit den β-Ketonsäuren drückt sich auch in ihrem Verhalten gegen Halogene aus. Dihalogensubstitute einer Sulfonessigsäure sind nicht existenzfähig, ihre Monohalogensubstitute ausserordentlich unbeständige Verbindungen. Wie die der gleichen Reihe der Ketonsäuren angehörende Acetessigsäure durch Chlor unter Austritt von CO_2 in gechlortes Aceton verwandelt wird, so geben die Alkylsulfonsubstitute der Essigsäure mit den Halogenen, gewisse Bedingungen vorausgesetzt, unter Abspaltung von CO_2 halogenisirte Sulfone. Wiederum übereinstimmend mit der Acetessigsäure, deren Ester sich in Halogensubstitute verwandeln lassen, sind derartige Substitute der Ester der Sulfonsäuren, soweit die Erfahrungen reichen, existenzfähig. Dieses wurde endlich auch für das Halo-

[1]) Die Sulfonspaltung wurde für diese Säuren zuerst im Jahre 1885 nachgewiesen. Vergl. R. Otto: Ueber Bildung von Sulfonen aus alkylsulfonirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. Ber. 18, 154.

genanhydrid der Phenylsulfonacetsäure nachgewiesen. Entsprechende Abkömmlinge von β-Ketonsäuren sind meines Wissens noch nicht bekannt geworden. Die entwickelten Analogien greifen endlich auch bei den der Reihe der β-Sulfonsäuren angehörenden Verbindungen mit der Reihe des Methans angehörenden Alkylen, wie z. B. bei der Aethylsulfonacetsäure, Platz.

Braunschweig, chemisches Laboratorium der technischen Hochschule, im October 1889.

Ueber künstlichen Kupferwismuthglanz;

von

R. Schneider.

Der Kupferwismuthglanz von der Grube Tannebaum bei Schwarzenberg im Erzgebirge, in früherer Zeit allgemein für Wismuthglanz gehalten, ist im Jahre 1852 vom Verf.[1]) als eine besondere Mineralspecies erkannt und als solche beschrieben worden. Ob die später von Kenngott dafür vorgeschlagene Benennung „*Emplektit*“ vor dem durchaus bezeichnenden Namen Kupferwismuthglanz den Vorzug verdient und welchen Vorzug sie vor diesem voraus hat, ist umsoweniger einzusehen, als die Bezeichnung Emplektit (von ἔμπλεκτον abgel.) mit gleichem Rechte auf manches andere krystallisirte, dem umhüllenden Gestein pêle-mêle eingelagerte Mineral bezogen werden könnte.

Von alter Anhänglichkeit geleitet, ist der Verf. nach so langen Jahren gern noch einmal zu diesem Wismutherz zurückgekehrt, um an der Hand der ohnlängst[2]) bei der künstlichen Nachbildung des Kupferkieses gesammelten Erfahrungen die

---

[1]) Pogg. Ann. **90**, 166.

[2]) Dies. Journ. [2] **38**, 569.

Darstellung auch dieser natürlichen Verbindung auf künstlichem Wege zu versuchen.

Als Ausgangspunkt für die in dieser Richtung unternommenen Versuche hat das *Kalium-Wismuthsulfid* = K_2S, Bi_2S_3 gedient, das der Verf. in der ersten seiner Abhandlungen über neue Schwefelsalze[1]) beschrieben hat und das mit Leichtigkeit durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. feinem Wismuthpulver mit 6 Thln. kohlensaurem Kali und 6 Thln. Schwefel und Erschöpfen der erstarrten Schmelze mit Wasser erhalten wird.

Es handelt sich bei diesen Versuchen wesentlich um die experimentelle Entscheidung der Frage: ob in dem genannten Schwefelsalze die Gruppe (K_2) durch die zweiwerthige Gruppe (Cu_2) ersetzbar sei; zutreffenden Falls musste nach der einfachen Gleichung:

$$K_2S, Bi_2S_3 + Cu_2Cl_2 = 2KCl + Cu_2S, Bi_2S_3$$

ein Körper von der Zusammensetzung des natürlichen Kupferwismuthglanzes erhalten werden.

In einer dicht verschliessbaren Flasche, deren Capacität für je 1 Grm. des zu behandelnden Schwefelsalzes 50—60 Ccm. betrug, wurde das zu feinem Pulver zerriebene Kalium-Wismuthsulfid mit der erforderlichen Menge einer bei Luftabschluss bereiteten, verdünnten und nachträglich schwach ammoniakalisch gemachten Lösung[2]) von Kupferoxydul in Salzsäure übergossen, das Gefäss sofort mit luftfreiem Wasser ganz gefüllt, dicht verschlossen und zur Beförderung der Reaction anhaltend geschüttelt. — Auf je 1 Grm. des Schwefelsalzes wurde gewöhnlich die Lösung von 0,235 Grm. Kupferoxydul angewandt, — also ein geringer Ueberschuss, da die Theorie nur 0,230 Grm. erfordert.

Man überzeugt sich bald, dass die Zersetzung des Schwefelsalzes nur sehr langsam fortschreitet; die stahlgraue Farbe

[1]) Pogg. Ann. **136**, 464.

[2]) Da sich bei der Bereitung dieser Lösung trotz aller Vorsicht die Bildung kleiner Mengen von Kupferoxyd nicht wohl vermeiden lässt, so erscheint sie stets schwach blau gefärbt, was übrigens den nicht zu unterschätzenden Vortheil bedingt, dass bei der späteren Einwirkung derselben auf das Kalium-Wismuthsulfid an dem allmählichen Abblassen und dem schliesslichen Verschwinden der blauen Farbe das Fortschreiten der Reaction beurtheilt, resp. die Beendigung derselben deutlich erkannt werden kann.

desselben wird nur ganz allmählich dunkler getönt und die Kupferlösung, die durch den unvermeidlichen kleinen Gehalt an Kupferoxyd von Anfang lichtblau erscheint, nimmt nur ganz langsam eine hellere Farbennuance an. Bis völlige Entfärbung derselben und damit die Beendigung der Reaction eintritt, sind, wie bei den verschiedenen Versuchen beobachtet wurde, etwa 8—10 Tage erforderlich.

Dieser träge Verlauf der Reaction erklärt sich zum Theil wohl daraus, dass die kleinen Krystalle, in denen das Kalium-Wismuthsulfid nach dem obigen Verfahren erhalten wird, einen ziemlich hohen Grad von Festigkeit und Härte besitzen, was schon daran erkannt wird, dass sich beim Zerreiben derselben im Achatmörser ein starkes Knirschen bemerkbar macht. Es ist nicht eben befremdlich, dass eine solche Substanz, selbst als feineres Pulver angewandt, dem chemischen Angriff einen ungewöhnlichen Widerstand entgegenzusetzen vermag.[1])

Giebt endlich die völlige Entfärbung der Flüssigkeit zu erkennen, dass alles Kupfer gebunden ist, so erscheint der Rückstand als ein fast schwarzes, nur noch schwach ins Graue getöntes, gleichmässiges Pulver.

Dass die Reaction, die sich bis dahin vollzogen hat, in der Hauptsache so verläuft, wie die Zersetzungsgleichung:

---

[1]) Auffallenderweise wird das in Bezug auf Bildung, Eigenschaften und Verhalten dem entsprechenden Kaliumsalz sonst so überaus ähnliche *Natrium-Wismuthsulfid* = Na_2S, Bi_2S_3 (s. Pogg. Ann. **138**, 309) von einer verdünnten, schwach ammoniakalischen Kupferchlorürlösung so gut wie gar nicht angegriffen; selbst nach 6—8 tägiger Behandlung mit einer solchen Lösung zeigt das Schwefelsalz noch nahezu sein ursprüngliches Gewicht und die davon getrennte Lösung enthält neben Spuren von Natrium noch nahezu die ganze angewandte Menge von Kupferchlorür. Es hat also ein bemerkenswerther Austausch zwischen Natrium und Knpfer gar nicht stattgefunden.

Ganz ähnliche Erscheinungen werden beobachtet, wenn man anstatt einer verdünnten ammoniakalischen Lösung eine mit etwas Salmiak versetzte, schwach salzsaure Lösung von Kupferchlorür anwendet.

Es mag sich dies auffallende Verhalten theils daraus erklären, dass das Natrium-Wismuthsulfid einen noch höheren Grad von Härte besitzt, als die entsprechende Kalium-Verbindung, theils daraus, dass die — verglichen mit denen des Kaliums — im Ganzen schwächeren Affinitätsäusserungen des Natriums dem Austausch desselben gegen Kupfer weniger günstig sind.

$$K_2S, Bi_2S_3 + Cu_2Cl_2 = 2KCl + Cu_2S, Bi_2S_3$$

es voraussetzt, steht zwar ausser Zweifel, doch muss bemerkt werden, dass der Process unter den angedeuteten Versuchsbedingungen eine gewisse Störung erfährt, die sich nicht wohl verhindern lässt und die eine Nachbehandlung des erhaltenen Reactionsproduktes erforderlich macht.

Während nämlich Schwefelwismuth von einer schwach ammoniakalischen verdünnten Kupferchlorürlösung bei *kürzerer* Berührung nicht in bemerkenswerther Weise angegriffen wird, erfährt dasselbe bei einer *so langen* Berührung damit, wie sie im vorliegenden Falle erforderlich ist, allem Anschein nach eine partielle Zersetzung, wobei gleichzeitig Schwefelkupfer und Wismuthoxyd (oder ein überbasisches Chlorwismuth) gebildet werden. Dadurch aber, dass ein Theil des Kupfers in dieser Richtung gebunden wird, erfährt die Lösung einen Verlust daran und die Folge davon ist, dass ein entsprechender Theil des Kaliums sich der Ersetzung durch Kupfer entzieht, um unter der Form von unzersetztem Schwefelkalium in den Reactionsrückstand überzugehen.[1])

Die Menge dieses dem Austausch gegen Kupfer entgehenden Kaliums pflegt zwischen $^1/_4$—$^1/_3$ der in den Process eingeführten Gesammtmenge zu schwanken, was sich aus dem nicht immer gleichen Verdünnungsgrade der angewandten Lösung und aus dem schwankenden Gehalte derselben an freiem Ammoniak erklären mag.

Auch das Gewicht des Reactionsrückstandes ist (wohl aus gleichen Gründen) gewissen Schwankungen unterworfen, stets aber ist dasselbe etwas grösser als es sein dürfte, wenn der Process glatt nach der obigen Zersetzungsgleichung verliefe. Während bei einer einfachen Umsetzung von K_2S, Bi_2S_3 in

[1]) Die Reaction verläuft nicht schneller und nicht glatter, wenn die Concentration der Kupferlösung höher gegriffen wird, ja es hat sogar scheinen wollen, als wenn sich der Process bei Anwendung einer stärkeren Lösung noch langsamer vollzöge.

Die Anwendung einer verdünnten salzsauren anstatt einer ammoniakalischen Kupferlösung empfiehlt sich deshalb nicht, weil, obschon der Austausch zwischen Kalium und Kupfer etwas schneller erfolgt, zugleich ziemlich erhebliche Mengen von basischem Chlorwismuth gebildet werden, was auf eine noch tiefere Störung des Processes hindeutet, als sie schon bei Anwendung einer ammoniakalischen Kupferlösung stattfindet.

Cu_2S, Bi_2S_3 für je 1 Grm. angewandter Substanz 1,078 Grm. Rückstand erhalten werden sollte, schwankte das Gewicht desselben bei den verschiedenen Versuchen zwischen 1,100 und 1,125 Grm. Es hat dies nichts Ueberraschendes, wenn man nur bedenkt, dass ein Theil des Kaliums, der bei völlig glattem Verlauf des Processes gelöst werden würde, im Rückstande hinterbleibt und dass ausserdem bei der Bildung von Wismuthoxyd (oder von überbasischem Chlorwismuth) eine geringe Aufnahme von Sauerstoff (resp. Chlor) stattfindet.

Bei der Analyse eines solchen (bei 100°—110° getrockneten) Reactionsrückstandes wurde Folgendes beobachtet:

1. 0,300 Grm. gaben 0,004 Grm. Chlorsilber, 0,198 Grm. Wismuthoxyd, 0,067 Grm. Kupferoxyd und 0,022 Grm. Chlorkalium.
2. 0,218 Grm. gaben 0,284 Grm. schwefelsauren Baryt.
3. 1,001 Grm., im Wasserstoffstrome mässig erhitzt, so dass noch keine Spur Schwefelwasserstoff entwickelt wurde, verloren, unter Bildung eines schwachen Wasserbeschlages, 0,012 Grm. Das vorgelegte Wasser reagirte nach dem Versuche schwach auf Chlorwasserstoff.

Die Bildung einer so zusammengesetzten Substanz liesse sich etwa durch die nachstehende Gleichung formularisch ausdrücken (wobei der Einfachheit halber von dem sehr geringen Chlorgehalte abgesehen ist):

$$9(K_2S, Bi_2S_3) + 9Cu_2O = 6K_2O + 6\underbrace{(Cu_2S, Bi_2S_3) + \left.\begin{matrix}3K_2S\\3Cu_2S\end{matrix}\right\}2Bi_2S_3} + Bi_2O_3.$$

	Die eingekl. Formel verl.:	Gefunden:
Wismuth . . .	59,24 %	59,17 %
Kupfer	18,08 „	17,87 „
Kalium	3,70 „	3,86 „
Schwefel . . .	18,22 „	17,89 „
Sauerstoff . . .	0,76 „	0,87 „ (Diff.)
	100,00 %	Chlor 0,33 „
		99,99 %

Hierzu muss indes ausdrücklich bemerkt werden, dass die Zusammensetzung dieses Reactionsrückstandes keine constante ist, dass sie vielmehr gewisse Schwankungen zeigt, die indes, wenn sonst annähernd dieselben Versuchsbedingungen eingehalten werden, nicht sehr bedeutend zu sein pflegen.

Jedenfalls bedarf es, um den Rückstand in einen Körper von der Zusammensetzung des Kupferwismuthglanzes umzuwandeln, einer Nachbehandlung.

Zu diesem Zweck übergiesst man denselben in einem dicht verschliessbaren, ganz mit Flüssigkeit anzufüllenden Gefäss mit einem mässigen Ueberschuss eines Gemisches aus etwa gleichen Theilen frisch bereiteten Schwefelwasserstoffwassers und verdünnter Salzsäure (1 : 20) und lässt ihn unter bisweiligem Umschütteln einige Zeit damit in Berührung. Während der Schwefelwasserstoff das Wismuthoxyd (resp. das überbasische Chloswismuth) in Schwefelwismuth zurückverwandelt, entzieht die Salzsäure den Rest des Kaliums, was übrigens nur ziemlich langsam erfolgt.[1])

Das aus dieser Nachbehandlung hervorgehende Produkt zeigt nun zwar nach dem Trocknen nahezu das normale Gewicht, auch hat es die Zusammensetzung des Kupferwismuthglanzes, aber es besitzt, da es nur als ein schwarzes, glanzloses Pulver erhalten wird, zunächst nicht die äusseren Eigenschaften desselben. Wird es aber unter Abhaltung der Luft erhitzt, wobei kein bemerkbarer Verlust an Schwefel stattfindet, so schmilzt es bei beginnender Rothgluth und liefert nach dem Erstarren eine Masse, die in ihrem äusseren Habitus und in ihrem Gesammtverhalten mit dem natürlichen Kupferwismuthglanz eine grosse, vielfach an völlige Uebereinstimmung grenzende Aehnlichkeit zeigt.

Diese Masse ist von lichtgrauweisser bis zinnweisser Farbe, liefert aber, sehr fein gerieben, wie der Kupferwismuthglanz ein fast rein schwarzes Pulver. Auf dem Bruch erscheint sie in den schnell erstarrten Schichten ziemlich dicht, in den langsamer erstarrten Theilen krystallinisch-strahlig, stellenweise auch krystallinisch-blättrig. Die im Kern der Masse während der Erkaltung durch Zusammenziehung entstandenen Drusen sind mit kleinen, lebhaft metallglänzenden, dünn säulenförmigen,

[1]) Strenggenommen hätte die Behandlung mit Salzsäure allein genügen sollen, denn ein Blick auf die eingeklammerte Formel (s. oben) lässt erkennen, dass die bei der Zersetzung des Schwefelkaliums freiwerdende Menge Schwefelwasserstoff gerade hinreichen müsste, das vorhandene Bi_2O_3 in Bi_2S_3 zu verwandeln. Da indes die Zersetzung des Schwefelkaliums nur ziemlich langsam erfolgt und da das Kupfer-Wismuthsulfid selbst bei längerer Berührung mit verdünnter Salzsäure einen schwachen Angriff erfährt, so schien es, schon um diesem Angriff vorzubeugen, angezeigt, der Flüssigkeit von vornherein etwas Schwefelwasserstoffwasser zuzufügen.

häufig längsgestreiften Krystallen ausgekleidet, die vom natürlichen Kupferwismuthglanz kaum zu unterscheiden sind. Leider sind diese Kryställchen bis jetzt nicht von solcher Grösse und nicht so allseitig ausgebildet erhalten worden, dass eine erschöpfende Messung derselben möglich gewesen wäre; soweit die mikroskopische Beobachtung zu beurtheilen gestattet, scheinen sie rhombisch zu sein, doch kann dies noch nicht als völlig erwiesen betrachtet werden.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe beobachtet:

I. Aus den verschiedenen Schichten der erstarrten Masse sorgfältig gezogenes Mittel.

1. 0,308 Grm. gaben 0,211 Grm. Wismuthoxyd und 0,074 Grm. Kupferoxyd.
2. 0,204 Grm. gaben 0,282 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. Substanz theils Krystalle, theils der die Druse zunächst umgebenden krystallinischen Schicht entnommen. Alle drei Bestandtheile aus derselben Substanzmenge bestimmt.

0,310 Grm. gaben 0,214 Grm. Wismuthoxyd, 0,073 Grm. Kupferoxyd und 0,431 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Ber. nach Cu_2S, Bi_2S_3:	Gefunden: I.		II.	Kupferwismuthglanz n. d. Anal. v. 1852:
		1.	2.		
Bi	61,99	61,36	—	61,89	62,16 %
Cu	18,92	19,22	—	18,84	18,72 „
S	19,09	—	19,00	19,10	18,83 „
	100,00			99,83	99,71 %

Das spec. Gewicht der Substanz hat sich (bei 15°) zu 6,10 ergeben. Diese Zahl lässt den von Weisbach für das spec. Gewicht des natürlichen Kupferwismuthglanzes angegebenen Werh 5,137—5,263 viel zu niedrig erscheinen, dagegen befindet sie sich mit den später von Frenzel beobachteten Werthen 6,23—6,38 in ziemlich naher Uebereinstimmung.

An Härte scheint die Verbindung den Kupferwismuthglanz etwas zu übertreffen, doch ist sie wie dieser ziemlich leicht zerreiblich.

Ihr Verhalten gegen chemische Agentien sowie vor dem Löthrohr ist genau das des natürlichen Kupferwismuthglanzes, auch ist sie wie dieser vollkommen luftbeständig.

Von besonderer Wichtigkeit für die Beurtheilung ihrer Zusammensetzung ist ihr Verhalten gegen Wasserstoff bei höherer Temperatur: sie verliert, im Wasserstoffstrome erhitzt,

allmählich $^3/_4$ ihres Schwefelgehaltes, der als Schwefelwasserstoff entweicht, während ein Gemenge von zu Kugeln zusammengeschmolzenem Wismuth und von Halb-Schwefelkupfer hinterbleibt.

0,500 Grm. Substanz, solange im Wasserstoffstrome erhitzt, bis das aus dem Apparate austretende Gas in einer verdünnten ammoniakalischen Kupferlösung durchaus keine Trübung mehr hervorbrachte, verloren 0,072 Grm. Schwefel.

Der Zersetzungsgleichung

$$Cu_2S, Bi_2S_3 + 6H = 3H_2S + Bi_2 + Cu_2S$$

würde ein Verlust von 0,071 Grm. Schwefel entsprechen.

Dies Verhalten der hier in Rede stehenden Verbindung gegen Wasserstoff entspricht genau demjenigen, welches der Verf.[1]) früher am Kalium-Wismuthsulfid (ebenso an der entsprechenden Natriumverbindung) nachgewiesen hat, denn es gelten für die Zersetzung des letzteren die Zeichen

$$K_2S, Bi_2S_3 + 6H = 3H_2S + Bi_2 + K_2S.$$

Durfte aber (l. c.) aus diesem Verhalten des Kaliumsulfosalzes gegen Wasserstoff mit Recht gefolgert werden, dass dasselbe Schwefelkalium und Schwefelwismuth als nähere Bestandtheile enthalte, so darf auch aus dem ganz analogen Verhalten des Kupfer-Wismuthsulfids auf eine analoge Constitution desselben geschlossen werden.

Das oben besprochene Verhalten dieser Verbindung gegen Wasserstoff kann daher als ein schwerwiegender Beweis dafür gelten, dass dieselbe wirklich Halb-Schwefelkupfer und Dreifach-Schwefelwismuth als nähere Bestandtheile enthält, denn schwerlich dürfte die Thatsache, dass die beiden betheiligten Sulforete das Verhalten, welches sie ein jedes für sich gegen Wasserstoff zeigen, auch in der Verbindung beibehalten, einer anderen Deutung fähig sein.

Diese Anschauung findet eine weitere stricte Bestätigung darin, dass beim Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von reinem Kupferglanz und künstlichem Dreifach-Schwefelwismuth im Verhältniss gleicher Mol. (auf 159 Th. Cu_2S 512 Th. Bi_2S_3), wobei keine Spur von freiem Schwefel auftritt,

[1]) Pogg. Ann. 138, 311 (Note).

eine Masse erhalten wird, die erstarrt dem nach der obigen Methode gewonnenen Präparate hinsichtlich ihrer äusseren Eigenschaften und ihres Verhaltens in dem Grade gleicht, dass an der Identität beider gar nicht zu zweifeln ist. Beide Präparate können daher mit gleichem Rechte als *künstlicher Kupferwismuthglanz* bezeichnet werden.

Darüber, dass dieser künstlichen Verbindung und folglich auch dem natürlichen Kupferwismuthglanz die rationelle Formel

$$Cu_2S, Bi_2S_3$$

zukommt, kann nach den vorstehenden Darlegungen kaum ein Zweifel obwalten. Dass diese Formel gleichsam im dualistischen Gewande erscheint, beweist Nichts gegen ihre Richtigkeit; vielmehr würde man Angesichts der oben besprochenen Bildungsweisen und des Gesammtverhaltens der Verbindung seinen chemischen Begriffen geradezu Gewalt anthun müssen, wollte man in derselben Halb-Schwefelkupfer und Dreifach-Schwefelwismuth *nicht* als nähere Bestandtheile annehmen.

Die Art und Weise, wie innerhalb des Rahmens dieser Formel die gegenseitige Bindung der Elemente zu denken sei, liesse sich etwa durch die folgenden Zeichen veranschaulichen

$$-Cu_2-S-Bi_2\equiv S_3-$$

— Zeichen, welche die fragliche Verbindung zugleich als eine gesättigte erscheinen lassen.

Schliesslich möge daran erinnert sein, dass sich, wie Verf. schon im Jahre 1866 nachgewiesen hat[1]), auch das dem Kupferwismuthglanz nahe verwandte *Kupferwismutherz* von Wittichen (Wittichenit) mit Leichtigkeit künstlich darstellen lässt und zwar gleichfalls nach einem Verfahren, das klare Einsicht in die Constitution dieses Erzes gewährt.

Es besteht dieses Verfahren einfach darin, dass man bei Luftabschluss (unter Kohlensäure) auf einen Ueberschuss von gröblich gepulvertem Wismuth eine siedende Lösung von Kupferoxyd in Salzsäure einwirken lässt, bis die Flüssigkeit völlig farblos erscheint.

$$Bi_2 + 6\,CuCl_2 = 3\,Cu_2Cl_2 + 2\,BiCl_3.$$

[1]) Pogg. Ann. **127**, 302; Jahresber. f. 1866, 916.

Diese zuvor mit weinsteinsäure-haltigem luftfreiem Wasser verdünnte farblose Flüssigkeit wird darauf durch einen schnellen Strom von Schwefelwasserstoff ausgefällt.

$$3Cu_2Cl_2 + 2BiCl_3 + 6H_2S = 12HCl + 3Cu_2S, Bi_2S_3.$$

Der dunkel schwarzbraune Niederschlag gleicht nach dem Trocknen und Schmelzen in jeder Hinsicht dem derben Wittichenit, nur fehlen die metallglänzenden Partikelchen von eingelagertem Wismuth, die in dem natürlichen Erz fast regelmässig beobachtet werden.

Diese Bildungsweise lässt keinen Zweifel darüber, dass das Kupferwismutherz wirklich nach der Formel $3Cu_2S, Bi_2S_3$ zusammengesetzt ist. Dasselbe steht daher zum Kupferwismuthglanz etwa in derselben Beziehung, wie das Buntkupfererz zum Kupferkies.

$\underbrace{Cu_2S, Bi_2S_3}$	$\underbrace{Cu_2S, Fe_2S_3}$
Kupferwismuthglanz	Kupferkies
$\underbrace{3Cu_2S, Bi_2S_3}$	$3Cu_2S, Fe_2S_3$
Kupferwismutherz	Buntkupfererz.

Berlin, im October 1889.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1889.

Journal für praktische Chemie

Neue Folge.

Band **39** und **40.**

Sachregister.

Acetonchloroform, Beiträge zur Kenntniss des festen A.s u. seiner Abkömmlinge (C. Willgerodt u. F. Dürr) **39**, 283. Einwirk. von Phosphorhalogenverb. auf A. S. 283; Darstell. von Säureestern des A.s S. 285; Reduction des A.s S. 286; Versuche über die Substitution der Chloratome des A.s durch Alkyle der Paraffinreihe S. 288.

Aethylpropylketon, über die Einw. von Jodmethyl u. Zink auf Ae. (Sokoloff) **39**, 430; Einw. von Jodäthyl u. Zink auf Ae. S. 440.

Aldehyde, Condensationsprodukte von Hydrazin mit A.n (Curtius u. Jay) **39**, 43.

Alloisomerie, zur A. in der Zimmtsäurereihe (A. Michael u. Hunter Pendleton) 3. Mitth. **40**, 63; A. bei Chinon-Derivaten (F. Kehrmann) **40**, 365.

Allyldiäthylcarbinol, Glycerin aus A. (Reformatzky) **40**, 408.

Allyldimethylcarbinol, Glycerin aus A. (Reformatzky) **40**, 397.

Allylmethylpropylcarbinol, Glycerin aus A. (Reformatzky) **40**, 412.

o-Amidobenzamid, Beiträge zur Kenntniss des o A.s (Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Weddige) IV. Ueber Benzoylenharnstoff u. einige Derivate desselben (W. Abt) **39**, 140.

Amine, Einwirkung von nascirender salpetriger Säure auf verschiedene A. (A. Deninger) **40**, 296.

Apparate, über neue A. für elektrochemische Untersuchungen (N. von Klobukow) Anwendung von Rührvorrichtungen bei elektrolytischen A. **40**, 121.

Aufschliessung, über die A. von Sulfiden in einem mit Brom beladenen Luftstrom (P. Jannasch) **40**, 230; über die A. des Pyrits im Sauerstoffstrom das. S. 237.

Azinbernsteinsäure (Curtius u. Jay) **39**, 53.

Azinverbindungen (Curtius) **39**, 136.

Azoverbindungen der Fettreihe (Th. Curtius.) 4. Abhandlung: Ueber das Hydrazin (Curtius u. R. Jay) **39**, 27; 5. Abhandl.: Ueber die Constitution der A (Curtius) S. 107.

Bemerkung zu einer Abhandlung von Hanriot u. Bouveault (E. von Meyer) **39**, 544.
Benzalazin (Curtius u. Jay) **39**, 28, 44.
Benzoësäuren, zur Kenntniss halogensubstituirter Toluole u. B. (C. Willgerodt u. H. Salzmann) **39**, 465.
Benzol, zur Frage nach der Constitution des B.s (A. Claus) **40**, 69.
Benzolkern, Untersuchungen über den Einfluss von Natur u. Stellung gewisser Atome u. Atomgruppen im B. auf die Ersetzbarkeit des Chinon-Sauerstoffs durch die Isonitroso-Gruppe (F. Kehrmann) **40**, 257.
Benzoylcyanid, dimolekulares B. (Wache) **39**, 260.
Benzoylenharnstoff, über B. u. einige Derivate desselben (W. Abt) **40**, 140.
Benzylacetat, über B. u. ähnliche Körper, insbesondere ihr Verhalten gegen Chlor u. Brom (E. Seelig) **39**, 157.
Benzylcyanid, Natrium u. B. (Wache) **39**, 251.
Betelöl, über das B. (Bertram u. Gildemeister) **39**, 349.
Bromacetamidoderivate, über aromatische Br. u. daraus erhaltene Piazinabkömml. (P. W. Abenius) **40**, 428.
γ-Bromchinolin, zur Kenntniss des γ-B.s (A. Claus u. H. Decker) **39**, 301; Sulfonsäuren des γ-B.s (Claus u. Schmeisser) **40**, 447.
ana-Bromchinolin, Sulfonsäuren des ana-B.s (A. Claus u. O. Würtz) **40**, 454.
Bromchinolinsulfonsäuren, z. Kenntniss der B. (A. Claus) **40**, 444.
p-Bromchinolin-o-sulfonsäure, über p-B. u. ana-Nitro-p-bromchinolin (A. Claus u. G. Zuschlag) **40**, 460.

Cadmiumsulfid, Beiträge zur Kenntniss der auf nassem Wege entstehenden Modificationen des C.s (von Klobukow) **39**, 412.
Calorimetrische Untersuchungen (Stohmann) 16. Abhandl.: Ueber die Methode der Verbrennung organischer Substanzen in Sauerstoff bei hohem Druck (Stohmann, Kleber u. Langbein) **39**, 503; 17. Abhandl.: Ueber die Verbrennungswärme des Benzols u. anderer Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe (Dieselben) **40**, 77; 18. Abh.: Ueb. den Wärmewerth von Carbonsäuren der aromatischen Reihe (Dieselben) **40**, 128; 19. Abh.: Ueber den Wärmewerth der Säuren der Oxalsäure-Reihe u. der Fumar- u. Maleïnsäure (Dieselben) **40**, 202; 20. Abhandl.: Ueber den Wärmewerth des Methylalkohols u. fester Methyläther (Dieselben) **40**, 341.
Capronitril, dimolekulares (Wache) **39**, 249.
Carvol, zur Kenntniss des C. u. der Carvacrolsulfonsäure (A. Claus u. Fahrion) **39**, 356.
Caseïn, zur Kenntniss der Spaltungsprodukte des C.s (E. Drechsel) **39**, 425.
Chinazolin, β-δ-Dichlör-Ch. (Abt) **39**, 151; Dimethoxyl-Ch. S. 152.
Chinolin, zur Kenntniss der Dibrom-Ch.e (A. Claus u. C. Geisler) **40**, 375; über o-m-Dibrom-Ch. u. einige Derivate des m-Brom-Ch.s u. des ana-Brom-Ch.s (A. Claus u. G. N. Vis) das. S. 382; über gebromte Derivate des Ch.s (A. Claus u. A. Welter) das. S. 387.
Chinon, über die Einw. von Alkalien u. Ammoniak auf halogensubstituirte Ch.e (Kehrmann) Vorläufige Mittheil. **39**, 318; II. Mittheil. Allo-Isomerie bei Ch-Derivaten **40**, 365; III. Mittheil. Ueber einige Derivate des m-Dichlorchinons (Kehrmann u. W. Tiesler) **40**, 480.
Chloracetamidoderivate, über aromat. Ch. u. daraus erhaltene Piazinabkömml. (P. W. Abenius) **40**, 428.
Cyanmethyl, über dimolekulares C. (R. Holzwart) **39**, 230; Darstell. u. Eigenschaften S. 230; Imidoacetylc. S. 235; Verhalten gegen siedendes Wasser S. 239; Darstellung einer dimolekularen Verb. aus Cyanphenyl u. C. S. 242.
Cyanpropyl, dimolekulares (Wache) **39**, 245.

Diallyloxalsäure, über Oxydation der D. mit Salpetersäure (P. Bulitsch) **39**, 65; über die Wirkung der Schwefelsäure auf D. S. 89.
Diamid, über die Bildung des D.s u. seiner Derivate (Curtius) **39**, 107, 126.
Diazo- u. Azoverbindungen der Fettreihe (Curtius) 4. Abhandlung: Ueber das Hydrazin (Curtius u. Jay) **39**, 27; 5. Abhandl.: Ueber die Constitution der D. (Curtius) S. 107.
Diazoimidokohlenwasserstoffe, über einige Reactionen der D. (Culmann u. Gasiorowski) **40**, 97; Einwirk. von Brom auf Diazobenzolimid S. 114; auf o-Diazotoluolimid S. 115; Einw. von Salpetersäure auf Diazobenzolimid S. 116.
Diazokohlenwasserstoffsalze, über die Einwirkung von Zinnsalz auf D. (Culmann u. Gasiorowski) **40**, 97; Einw. auf Diazobenzolchlorid S. 99 u. ff.; auf Orthotoluidin S. 109; auf Paratoluidin S. 111; auf β-Diazonaphtylamin S. 112; auf Diazoisobutylamidobenzol S. 113.
m-Dichlorchinon, über einige Derivate des m-D. (Kehrmann u. Tiesler) **40**, 480.
o-p-Dinitrophenyl-phenylhydrazin (C. Willgerodt u. B. Hermann) **40**, 252.
Dinitroresorcin, über einige Derivate des symmetrischen D.s (Kehrmann) **40**, 494.
Dinitrosoazobenzol (Willgerodt u. Hermann) **40**, 252.
Dioxynaphtalin, über ein neues D. (A. Claus) Vorläuf. Notiz **39**, 315.
Dioxystearinsäure, zur Geschichte der durch Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhaltenen D. (N. Spiridonoff) **40**, 243.
p-Dioxystilben, über p-D. (Elbs u. Hoermann) **39**, 498.
Diphenoltrichloräthan, über D. (Elbs u. O. Hoermann) **39**, 498.

Eisen, über die Bestimm. der Schwefelsäure bei Gegenwart von E. (Jannasch u. Richards) **39**, 321; (G. Lunge) **40**, 239.
Eisencyanidverbindungen, Beitrag zur Kenntniss einiger E. (C. Rammelsberg) **39**, 455.
Elektrochemische Untersuchungen, über neue Apparate für elektroch. Unters. (N. von Klobukow) Anwendung von Rührvorrichtungen bei elektrolytischen Apparaten **40**, 121.
Emaille, über orientalische E. auf Ziegeln u. deren Nachbildung (John Boeck) **40**, 158.
Entgegnung auf eine Notiz von A. Saytzeff (K. Hazura) **40**, 190.
Erucasäure, die Oxydation der E. mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (L. Urwanzoff) **39**, 334; Notiz hierzu von A. Saytzeff S. 346; Entgegnung hierauf (K. Hazura) **40**, 190.

Fluorverbindungen des Vanadiums u. seiner nächsten Analoga (E. Petersen) **40**, 44, 193, 271.

Glycerin, Synthese einiger Gl.e mittelst unterchloriger Säure (S. Reformatzky) **40**, 396; Gl. aus Allyldimethylcarbinol S. 397; Gl. aus Allyldiäthylcarbinol S. 408; Gl. aus Allylmethylpropylcarbinol S. 412.
Glycine, über einige aus den G.n derivirende Lactone (Abenius) **40**, 498.

m-Homoanthranilsäure, über die Derivate der m-H. (S. von Niementowski) **40**, 1, 15.
Hydrazin, über das H. (Curtius u. Jay) **39**, 27; Darstellung von H.-salzen aus Tri-Azoessigs. S. 28; Darstell. von H. durch Reduction von Diazoessigäther S. 31; Bildungsweise des H.s S. 33; Salze des H. S. 36; H.-hydrat S. 41; Condensationsprodukte von H. mit Aldehyden S. 43; H. u. Ketone S. 51; Azinbernsteinsäure S. 53; Entstehung des H.s aus den Tri-Azoverbindungen (Curtius) das. S. 116.
Hydrotoluchinon, über einige Nitroderivate des H.s (Kehrmann u. Brasch) **39**, 377.

Imidoacetylcyanmethyl (Holtzwart) **39**, 235; Verhalten gegen Reductionsmittel S. 235; gegen Acetylchlorid S. 236; gegen Salzsäure S. 237.
Imidobenzoylcyanmethyl (Holtzwart) **31**, 242.
Imidobutyrylcyanpropyl (Wache) **39**, 245.
Imidocaproylcapronitril (Wache) **39**, 249.
Isonitroso-Gruppe, Untersuchungen über den Einfluss von Natur u. Stellung gewisser Atome u. Atomgruppen im Benzolkern auf die Ersetzbarkeit des Chinon-Sauerstoffs durch die I.-G. (Kehrmann) **40**, 257.

Jod, über die Sauerstoffsäuren des J. (C. W. Blomstrand) II. Die J.-säure u. Doppelsäuren derselben mit anderen Säuren **40**, 305; J.-säure u. Schwefelsäure S. 317; J.-säure u. Molybdänsäure S. 320; J.-säure u. Wolframsäure S. 327; J.-säure u. Chromsäure S. 328; J.-säure mit J.-säure S. 334.
Jodchinone, über J. (Kehrmann) **39**, 392; **40**, 188.
Jodirung phenolartiger Körper in ammoniakalischer Lösung (C. Willgerodt u. Kornblum) **39**, 289; Monojodthymol S. 290; J. der Kresole S. 295 u. ff.
Jodphenolsulfonsäuren, üb. J. (Kehrmann) 3. Mitth. **39**, 392; 4. Mittheil. **40**, 188.

Kaliummagnesiumbromid, über K. (W. Feit) **39**, 373.
Ketone, Hydrazin u. K. (Curtius u. Jay) **39**, 51.
Kohlenwasserstoffe, Untersuchung der K. C_8H_{16} u. C_9H_{18} aus Methyldipropylcarbinol u. Aethyldipropylcarbinol (E. Sokoloff) **39**, 444.
Kresole, Jodirung der K. (Willgerodt u. Kornblum) **39**, 295.
m-Kresol, zur Kenntniss des m K.s (Claus u. Hirsch) **39**, 59; (A. Claus u. A. Dreher) **39**, 366.
Krotonsäuren, Bemerkungen zu der Abhandlung von J. Wislicenus: „Zur geometrischen Constitution der K. u. ihrer Halogensubstitutionsprodukte“ (A. Michael) **40**, 29; über die Einwirk. von Jodwasserstoffsäure auf die K. (Michael u. Freer) **40**, 95.
Kupferwismuthglanz, über künstlichen K. (R. Schneider) **40**, 564.
Kyanalkine, Constitutionsformeln u. rationelle Bezeichnungen für die bisher bekannten K. (E. von Meyer) **39**, 265.
Kyanäthin, chemische Constitution des K.s u. ähnlicher Verbindungen (E. von Meyer) (vorläufige Notiz) **39**, 156; das. S. 188, 194; chemische Constitution des K.s nebst Beiträgen zur Kenntniss dess. u. seiner Abkömmlinge (E. von Meyer) **39**, 262; Synthese der Oxybase des K.s S. 263; Reductionsversuche mit K. S. 273; Phenylk. S. 274; Phtalylk. S. 275; Einw. von salpetriger Säure auf K. S. 276.
Kyanbenzylin (Wache) **39**, 256, 257.
Kyandiphenylbenzylin (Wache) **39**, 253.
Kyanmethin, Synthese von K. (Holtzwart) **39**, 244.
Kyanpropin u. Kyandiäthylpropin (Wache) **39**, 246.

Lactone, über einige aus den Glycinen derivirende L. (Kehrmann) **40**, 498.

Malonsäure-Aethyläther, über die Einw. von Jodäthyl u. Zink auf M. (S. Joukowsky) **39**, 446; Einw. von Jodallyl u. Zink auf M. (W. Matweeff) das. S. 451.
Metalldiaminverbindungen, über M. (S. M. Jörgensen) I. Platinoäthylendiaminsalze **39**, 1; II. Aethylendiaminluteokobaltsalze S. 8; III. Dichloropraseokobaltsalze des Aethylendiamins S. 15.
Methyl-Pyrazolon (Curtius u. Jay) **39**, 52.
Miazine, s. Kyanalkine.

Nitrile, über einige dimolekulare u. trimolekulare N. (E. von Meyer) **39**, 188; Imidobenzoylcyanäthyl S. 189; Imidopropionylcyanäthyl

S. 190; Constitution der dimolekularen N. S. 192; zur Kenntniss einiger trimolekularer N. S. 194; über dimolekulares Cyanmethyl (R. Holtzwart) das. S. 230; über die Polymerisation einiger N. (R. Wache) **39**, 245; chemische Constitution des Kyanäthins nebst Beiträgen zur Kenntniss dess. u. seiner Abkömml. **39**, 262 (E. von Meyer); Bemerk. zu einer Abhand. von Hanriot u. Bouveault (E. von Meyer) **39**, 544; Notiz über Oxymiazine (Oxypyrimidine) (E. von Meyer) **40**, 303.

Nitronaphtalinsäure, über einige Derivate der N. (Kehrmann u. Weichardt) **40**, 179.

Nitro-nitrosoazobenzol (Willgerodt u. Hermann) **40**, 252.

Nitrophenylhydrazine, zur Kenntniss symmetrischer N. der aromatischen Reihe (C. Willgerodt) **40**, 264.

Oelsäure, zur Geschichte der durch Oxydation der Oe. mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhaltenen Dioxystearinsäure (N. Spiridonoff) **40**, 243; Anwort auf die Entgegnung von K. Hazura (A. Saytzeff) **40**, 419; zur Richtigstellung (K. Peters) **40**, 422.

Orthonitroäthylanilin, über O. u. einige Derivate dess. (A. Hempel) **39**, 199.

Oxymiazine (Oxypyrimidine), Notiz über O. (E. von Meyer) **40**, 303.

Papaverin, über die durch Kali aus den Halogenalkylaten des P.s entstehenden Basen (A. Claus) **40**, 465.

Paraldehyd, über die Einwirk. von Jodäthyl u. Zink auf P. (W. Wwedensky) **39**, 538.

Pentamethylen, über die Bromide des P. (Gustavson u. Demjanoff) **39**, 542.

Phenol, Einwirkung von nascirender salpetriger Säure auf phenolartige Körper (A. Deninger) **40**, 296.

Phenylkyanäthin (E. von Meyer) **39**, 274.

Phtalylkyanäthin (E. von Meyer) **39**, 275.

Piazin, über einige P.-abkömmlinge (P. W. Abenius) **40**, 425; über aromatische Chlor- u. Bromacetamidoderivate u. daraus erhaltene P.-abkömmlinge S. 428.

Polymerisation, Beiträge zur Kenntniss der P. von Nitrilen (E. von Meyer) 2. Abh.: Ueber einige dimolekulare u. trimolekulare Nitrile **39**, 188; 3. Abhandl.: Ueber dimolekulares Cyanmethyl (R. Holtzwart) **39**, 230; 4. Abhandl.: Ueber die P. einiger Nitrile (R. Wache) **39**, 245; 5. Abhandl.: Chemische Constitution des Kyanäthins nebst Beiträgen zur Kenntniss dess. u. seiner Abkömmlinge (E. von Meyer) **39**, 262.

Pyrit, über eine neue Methode der P.-Analyse (Jannasch) **40**, 233; über die Aufschliessung des P.s im Sauerstoffstrom das. S. 237.

Quecksilberoxydulsalze, über das Verhalten der Qu. gegen Alkalien (C. Barfoed) II. Abhandl.: Verh. der Qu. gegen Ammoniak **39**, 201.

Ricinölsäure, Oxydation der R. mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (W. Dieff) **39**, 339; Notiz hierzu von A. Saytzeff S. 346; Entgegnung hierauf (K. Hazura) **40**, 190.

Salze, über den Säurecharakter der S. der schweren Metalle (Br. Lachowicz) **39**, 99.

Schwefelsäure, über die Bestimmung der S. bei Gegenwart von Eisen (P. Jannasch u. Th. W. Richards) **39**, 321; (G. Lunge) **40**, 239.

Sulfide, über die Aufschliessung von S.n in einem mit Brom beladenen Luftstrome (P. Jannasch) **40**, 230.

Sulfonverbindungen, Beiträge zur Kenntniss der S. (R. Otto) **40**, 505; I. Verhalten sulfinsaurer Alkalisalze gegen mehrfach substituirte Kohlenwasserstoffe, worin die Halogenatome mit einem Kohlenstoffatome verbunden sind S. 508; II. Verh. sulfins. Alkali-

salze gegen mehrfach halogensubstituirte Fettsäuren, worin die Halogenatome mit einem Kohlenstoffat. verbunden sind S. 526; III. Verh. alkylsulfonirter Fettsäuren gegen Chlor u. Brom S. 540.

Tetramethylen, über die Bromide des T.s (Gustavson u. Demjanoff) **39,** 542.
Thymol, Jodirung des Th.s (Willgerodt u. Kornblum) **39,** 290.
m-Toluchinazolin, über die Derivate des m-T.s (S. von Niementowski) **40,** 1.
Tolunitranilsäure, über T. (Kehrmann u. Brasch) **39,** 377.
Toluol, Einw. von Chlor u. Brom auf T. (Seelig) **39,** 179; zur Kenntniss halogensubstituirter T.e u. Benzoësäuren (C. Willgerodt u. H. Salzmann) **39,** 465.
Toluylsäure, zur Kenntniss der Brom-T.n (A. Claus u. H. Kunath) **39,** 485; über die Chlor-p-T. (Claus u. Nils Davidsen) **39,** 491; über die Orthobromparat. u. die Chlornitroparat. (M. Fileti u. F. Crosa) **40,** 256.
Triazoverbindungen, die Constitution der Tr. u. die Entstehung des Hydrazins aus denselben (Curtius) **39,** 116.

Ungesättigte Säuren, über die Regelmässigkeiten bei der Anlagerung von Halogenverbindungen an unges. S. (A. Michael) **40,** 171.

Vanadium, Fluorverbindungen des V. u. seiner nächsten Analoga (E. Petersen) **40,** 44, 193, 271.

Xylole, über Chlor-brom-para-X. u. einige Derivate derselb. (C. Willgerodt u. Wolfien) **39,** 402.

Zimmtsäurereihe, zur Alloisomerie in der Z. (A. Michael u. Hunter Pendleton) 3. Mittheil. **40,** 63.

Autorenregister.

Abenius, P. W., über einige Piazinabkömmlinge **40**, 425. — Ueber einige aus den Glycinen derivirende Lactone **40**, 498.

Abt, W., Ueber Benzoylenharnstoff u. einige Derivate desselb. **39**, 140.

Bertram, J., u. E. Gildemeister, Ueber das Betelöl **39**, 349.

Blomstrand, C. W., Ueber die Sauerstoffsäuren des Jods. II. Die Jodsäure u. die Doppelsäuren derselben mit andern Säuren **40**, 305.

Boeck, J., Ueber orientalische Emaille auf Ziegeln u. deren Nachbildung **40**, 158.

Brasch, R., s. Fr. Kehrmann u. R. Brasch.

Bulitsch, P., Ueber Oxydation der Diallyloxalsäure mit Salpetersäure **39**, 65; über die Wirkung der Schwefelsäure auf Diallyloxalsäure das. S. 89.

Claus, Ad., Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B. **39**, 59, 283, 289, 298, 301, 315, 356, 366, 377, 392, 402, 465, 485, 491, 498; **40**, 69, 179, 188, 252, 257, 264, 375, 382, 387, 444, 447, 454, 460, 465.

Claus, A., Zur Frage nach der Constitution des Benzols **40**, 69. — Zur Kenntniss der Bromchinolinsulfonsäuren **40**, 444. — Ueber die durch Kali aus den Halogenalkylaten des Papaverins entstehenden Basen **40**, 465.

Claus, A., u. Nils Davidsen, Ueber die Chlor-p-toluylsäuren **39**, 491.

Claus, A., u. H. Decker, Zur Kenntniss des γ-Bromchinolins **39**, 301.

Claus, A., u. A. Dreher, Zur Kenntniss des m-Kresols **39**, 366.

Claus, A., u. W. Fahrion, Zur Kenntniss des Carvols u. der Carvacrolsäure **39**, 356.

Claus, A., u. C. Geissler, Zur Kenntniss der Dibromchinoline **40**, 375.

Claus, Ad., u. J. Hirsch, Zur Kenntniss des Metakresols **39**, 59.

Claus, A., u. H. Kunath, Zur Kenntniss der Bromtoluylsäuren **39**, 485.

Claus, A., u. W. Schmeisser, Sulfonsäuren des γ-Bromchinolins **40**, 447.

Claus, A., u. G. N. Vis, Ueber o-m-Dibromchinoline u. einige Derivate des m-Bromchinolins u. des ana-Bromchinolins **40**, 382.

Claus, A., u. A. Welter, Ueber gebromte Derivate des Chinolins **40**, 387.

Claus, A., u. O. Würtz, Sulfonsäuren des ana-Bromchinolins **40**, 454.

Claus, A. u. G. Zuschlag, Ueber p-Bromchinolin **40**, 460.

Crosa, F., s. M. Fileti u. F. Crosa.

Culmann, C., u. K. Gasiorowski, Ueber die Einwirkung von Zinnsalz auf Diazokohlenwasserstoffsalze u. einige Reactionen der Diazoimidokohlenwasserstoffe **40**, 97.

Curtius, Th., Diazo- u. Azoverbindungen der Fettreihe. IV. Abhandl. Th. Curtius u. R. Jay: Ueber das Hydrazin **39**, 27. — V. Abhandlung: Ueber die Constitution der fetten Diazo- u. Azokörper u. über die Bildung des Diamids u. seiner Derivate **39**, 107.

Davidsen, Nils, s. A. Claus u. Nils Davidsen.

Decker, H., s. Ad. Claus u. H. Decker.

Demjanoff, N., s. G. Gustavson u. N. Demjanoff.

Deninger, A., Einwirkung von nascirender salpetriger Säure auf verschiedene Amine, sowie phenolartige Körper **40**, 296.

Dieff, W., Oxydation der Ricinölsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung **39**, 339.
Drechsel, E., Zur Kenntniss der Spaltungsprodukte des Caseïns (vorläuf. Mitth.) **39**, 425.
Dreher, A., s. Ad. Claus u. A. Dreher.
Dürr, F., s. C. Willgerodt u. F. Dürr.

Elbs, K., u. H. Förster, Zur Kenntniss des Triphenyltrichloräthans u. seiner Homologen **39**, 298.
Elbs, K., u. O. Hoermann, Ueber Diphenoltrichloräthan u. p-Dioxystilben **39**, 498.

Fahrion, W., s. A. Claus u. W. Fahrion.
Feit, W., Ueber Kaliummagnesiumbromid **39**, 373.
Fileti, M., u. F. Crosa, Ueber die Orthobromparatoluylsäure u. die Chlornitroparatoluylsäure **40**, 256.
Förster, H., s. K. Elbs u. H. Förster.
Freer, P., s. A. Michael u. P. Freer.

Gasiorowski, K., s. C. Culmann u. K. Gasiorowski.
Geissler, C., s. A. Claus u. C. Geisler.
Gildemeister, E., s. J. Bertram u. Gildemeister.
Gustavson, G., u. N. Demjanoff, Ueber die Bromide des Pentamethylens u. Tetramethylens **39**, 542.

Hazura, K., Entgegnung auf eine Notiz von A. Saytzeff **40**, 190.
Hempel, A., Ueber Orthonitroäthylanilin u. einige Derivate desselben (vorläuf. Mittheil.) **39**, 199.
Hermann, B., s. C. Willgerodt u. B. Hermann.
Hirsch, J., s. Ad. Claus u. J. Hirsch.
Hoermann, O., s. K. Elbs u. O. Hoermann.
Holtzwart, R., Ueber dimolekulares Cyanmethyl **39**, 230.

Jannasch, P., Ueber die Aufschliessung von Sulfiden, wie Bournonit, Rothgültigerz u. s. f. in einem mit Brom beladenen Luftstrom **40**, 230. — Ueber eine neue Methode der Pyrit-Analyse **40**, 233; Bemerkung über die Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen das. S. 236; über die Aufschliessung des Pyrits im Sauerstoffstrom das. S. 237.
Jannasch, P. u. Th. W. Richards, Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen **39**, 321.
Jay, R., s. Th Curtius u. R. Jay.
Jörgensen, S. M., Ueber Metalldiaminverbindungen **39**, 1.
Joukowsky, St., Einwirkung von Jodäthyl u. Zink auf Malonsäureäthyläther **39**, 446.

Kehrmann, Fr., Ueber die Einwirkung von Alkalien u. Ammoniak auf halogensubstituirte Chinone (vorläuf. Mitth.) **39**, 318. — Ueber Jodphenolsulfonsäuren u. Jodchinon (III. Mitth.) **39**, 392. — Ueber Jodphenolsulfonsäuren u. Jodchinone IV. Vorläufige Notiz über das zweite Jodthymochinon **40**, 188. — Untersuchungen über den Einfluss von Natur u. Stellung gewisser Atome u. Atomgruppen im Benzolkern auf die Ersetzbarkeit des Chinon-Sauerstoffs durch die Isonitroso-Gruppe **40**, 257. — Ueber die Einwirkung von Alkalien u. Ammoniak auf halogensubstituirte Chinone. II. Mitth. **40**, 365. — Ueber die Einwirk. von Alkalien u. Ammoniak auf halogensubstituirte Chinone. III. Mitth. (F. K. u. W. Tiesler) Ueb. einige Derivate d. m-Dichlorchinons **40**, 480. — Ueber einige Derivate des symmetrischen Dinitroresorcins **40**, 494.
Kehrmann, Fr., u. R. Brasch, Ueber Tolunitranilsäure u. einige Nitroderivate des Hydrotoluchinons **39**, 377.
Kehrmann, F., u. O. Weichardt, Ueber einige Derivate der Nitronaphtalinsäure **40**, 179.
Kleber, Cl., s. Stohmann, Cl. Kleber u. H. Langbein.

Klobukow, N. von, Beiträge zur Kenntniss der auf nassem Wege entstehenden Modificationen des Cadmiumsulfids **39**, 412. — Ueber neue Apparate für elektrochemische Untersuchungen **40**, 121.
Kornblum, A., s. C. Willgerodt, u. A. Kornblum.
Kunath, H., s. A. Claus u. H. Kunath.

Lachowicz, Br., Ueber den Säurecharakter der Salze der schweren Metalle **39**, 99.
Langbein, H., s. F. Stohmann, Cl. Kleber u. Langbein.
Lunge, G., Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen **40**, 239.

Matweeff, W., Einwirkung von Jodallyl u. Zink auf Malonsäureäthyläther **39**, 451.
Meyer, E. von, Chemische Constitution des Kyanäthins u. ähnlicher Verbindungen (vorl. Notiz) **39**, 156; Beiträge zur Kenntniss der Polymerisation von Nitrilen. II. Abhandl.: Ueber einige dimolekulare u. trimolekulare Nitrile das. S. 188; III. Abhandl. (R. Holtzwart) Ueber dimolekulares Cyanmethyl das. S. 230; IV. Abhandl. (R. Wache) Ueber die Polymerisation einiger Nitrile das. S. 245; V. Abhandl.: Chemische Constitution des Kyanäthins nebst Beiträgen zur Kenntniss desselben u. seiner Abkömmlinge das. S. 262; Bemerkung zu einer Abhandlung von Hanriot u. Bouveault **39**, 544. — Notiz über Oxymiazine (Oxypyrimidine) **40**, 303.
Michael, A., Bemerkungen zu der Abhandlung von J. Wislicenus: „Zur geometrischen Constitution der Krotonsäuren u. ihrer Halogensubstitutionsprodukte **40**, 29. — Ueber die Regelmässigkeiten bei der Anlagerung von Halogenverbindungen an ungesättigte Säuren **40**, 171.
Michael, A., u. P. Freer, Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf d. Krotonsäure **40**, 95.
Michael, A., u. H. Pendleton, Zur Alloisomerie in der Zimmtsäurereihe (3. Mitth.) **40**, 63.

Niementowski, St. von, Ueber die Derivate des m-Toluchinazolins u. der m-Homoanthranilsäure **40**, 1.

Otto, R., Beiträge zur Kenntniss der Sulfonverbindungen **40**, 505.

Pendleton, H., s. A. Michael u. H. Pendleton.
Peters, K., Zur Richtigstellung **40**, 422.
Petersen, E., Fluorverbindungen des Vanadiums u. seiner nächsten Analoga **40**, 44, 193, 271.

Rammelsberg, C., Beitrag zur Kenntniss einiger Eisencyanidverbindungen **39**, 455.
Reformatzky, S., Synthese einiger Glycerine mittelst unterchloriger Säure **40**, 396.
Richards, Th. W., s. P. Jannasch u. Th. W. Richards.

Salzmann, H., s. C. Willgerodt u. H. Salzmann.
Saytzeff, Alex., Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. A. Saytzeff, **39**, 65, 89, 334, 339, 346, 430, 440, 444, 446, 451, 538; **40**, 243, 396.
Saytzeff, Al., Notiz zu den zwei letzten Arbeiten über Oxydation der Eruca- u. Ricinölsäure **39**, 346. — Antwort auf die Entgegnung von K. Hazura **40**, 419.
Schmeisser, W., s. A. Claus u. W. Schmeisser.
Schneider, R., Ueber künstlichen Kupferwismuthglanz **40**, 564.
Seelig, Ed., Ueber Benzylacetat u. ähnliche Körper, insbesondere ihr Verhalten gegen Chlor u. Brom **39**, 157.
Sokoloff, E., Ueber die Einwirk. von Jodmethyl u. Zink auf Aethylpropylketon **39**, 430; Einwirkung von Jodäthyl u. Zink auf Aethylpropylketon das. S. 440; Unter-

suchung der Kohlenwasserstoffe C_8H_{16} u. C_9H_{18} aus Methyldipropylcarbinol u. Aethyldipropylcarbinol das. S. 444.

Spiridonoff, N., Zur Geschichte der durch Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhaltenen Dioxystearinsäure **40**, 243.

Stohmann, F., Calorimetrische Untersuchungen. 16. Abhandlung. F. Stohmann, Cl. Kleber u. H. Langbein: Ueber die Methode der Verbrennung organischer Substanzen in Sauerstoff bei hohem Drucke **39**, 503; 17. Abhandl. (Dieselben) Ueber die Verbrennungswärme des Benzols u. anderer Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe **40**, 77; 18. Abhandl. (Dieselben) Ueber den Wärmewerth von Carbonsäuren der aromatischen Reihe **40**, 128; 19. Abhandl. (Dieselben) Ueber den Wärmewerth der Oxalsäurereihe u. der Fumar- u. Maleïnsäure **40**, 202; 20. Abhandlung (Dieselben) Ueber den Wärmewerth des Methylalkohols u. fester Methyläther **40**, 341.

Tiesler, W., s. F. Kehrmann u. W. Tiesler.

Urwanzoff, L., Oxydation der Erucasäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung **39**, 334.

Vis, G. N., s. A. Claus u. G. N. Vis.

Wache, R., Ueber die Polymerisation einiger Nitrile **39**, 245.

Weddige, A., Beiträge zur Kenntnisse des o-Amidobenzamids. IV. (W. Abt) Ueber Benzoylenharnstoff u. einige Derivate desselben **39**, 140.

Weichardt, O., s. F. Kehrmann u. O. Weichardt.

Welter, Ad., s. A. Claus u. A. Welter.

Willgerodt, C., Zur Kenntniss symmetrischer Nitrophenylhydrazine der aromatischen Reihe **40**, 264.

Willgerodt, C., u. F. Dürr, Beiträge zur Kenntniss des festen Acetonchloroforms u. seiner Abkömmlinge **39**, 283.

Willgerodt, C., u. B. Hermann, Ueber das o-p-Dinitrophenyl-phenylhydrazin, Dinitroso- u. Nitronitrosoazobenzol **40**, 252.

Willgerodt, C., u. A. Kornblum, Jodirung phenolartiger Körper in ammoniakalischer Lösung **39**, 289.

Willgerodt, C., u. H. Salzmann, Zur Kenntniss halogensubstituirter Toluole u. Benzoësäuren **39**, 465.

Willgerodt, C., u. R. Wolfien, Ueber Chlorbromparaxylole u. einige Derivate derselben **39**, 402.

Wolfien, R., s. C. Willgerodt u. R. Wolfien.

Würtz, O., s. A. Claus u. O. Würtz.

Wwedensky, W., Ueber die Einwirkung von Jodäthyl u. Zink auf Paraldehyd **39**, 538.

Zuschlag, G., s. A. Claus u. G. Zuschlag.

Berichtigungen.

Bd. 37, S. 480, Zeile 12 v. o. lies Carbonyls statt Carboxyls.
„ „ „ 494, vorletzte Zeile, lies Lactam statt Lacton.
„ „ „ 498, Zeile 10 v. o. lies substituirter statt nichtsubstituirter.
„ „ „ 501. Die erste Gleichung ist wegzulassen.
„ „ „ 502, Zeile 31 v. o. soll heissen: der Bromatome in der γ-Stellung u. s. w.
Bd. 37, S. 503, Zeile 2 v. o. lies NaBr statt NaCl.
„ „ „ 503. In der ersten Gleichung ist NaOH hinzuzusetzen.
„ „ „ 508, Zeile 24 v. o. lies gleich statt ungleich.
„ „ „ 518, „ 19 v. o. lies schweflige Säure statt Schwefelsäure.
„ „ „ 519, „ 10 v. o. lies Silbersalz statt Silbersulfid.
„ „ „ 519, „ 24 v. o. ist „negativen“ vor „Radicalen“ zu setzen.
„ „ „ 520, „ 1 der Fussnote, lies Sulfit statt Sulfid.
„ „ „ 521, „ 31, v o. lies Halogen statt Jod.
„ „ „ 522, „ 24 v. o. ist „jedes Atom der neuen“ vor „Verbindung“ zu setzen.
Bd. 37, S. 525, „ 10 v. o. der Componenten nach Ort zu setzen.
„ „ „ 525, „ 31 v. o. lies $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH-CH_2$ statt $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C-CH-CH_3$.
„ „ „ 526, „ 1 v. o. lies: Wasserstoffs mehr abhängt als von u. s. w.
„ 38, „ 5, letzte Zeile lies Just statt Tust.
„ „ „ 8, Zeile 13 v. o. lies $\alpha\beta$-Allodichlorbuttersäure statt $\alpha\beta$-Dichlorbuttersäure.
Bd. 38, S. 14, Zeile 9 v. o. lies beim statt heim.
„ „ „ 22, „ 3 Fussnote [1]), lies Jods statt Soda.
„ „ „ 24, „ 13 v. o. Durch einen Irrthum sind die Configurationen der Dibrombernsteinsäure gegeben, es ist daher die Fussnotiz [1]) unrichtig, da sie sich auch auf die Configurationen der Dibrombernsteinsäure bezog.
Bd. 38, S. 24, Zeile 14 v. o. lies Bromfumar- statt Brommaleïnsäure.
„ „ „ 29, „ 15 v. o. lies Platzwechsel statt kein Platzwechsel.
„ „ „ 29, „ 16 v. o. soll heissen: Allokroton- in Krotonsäure.
„ „ „ 31, „ 3 v. o. lies β-Bromphenylpropionsäure statt β-Brophenylessigsäure.
Bd. 39, S. 140, Zeile 5 v. u. lies Anhydroverbindungen.
„ „ „ 157. In Note 1, lies 771 statt 171.
„ „ „ 159, Zeile 13 v. u. lies Benzyläthyläther statt Benzyläther.
„ „ „ 160, „ 3 v. u. lies Sonnenlicht statt Sauerstoff.
„ „ „ 205, letzte Zeile lies HgN_2H_4, $2HgO$, N_2O_5.
„ „ „ 206, Zeile 2 v. o. lies darin statt dann.
„ „ „ 206, „ 19 v. o. lies 44,7 % statt 47,7 %.
„ „ „ 206, „ 4 v. u. lies 100° statt 140°.
„ „ „ 424, fehlt die Note [1]) Amer. Chem. Journ. 5, 235.
„ 40, „ 256, Zeile 15 v. o. lies 196° statt 160°.
„ „ „ 491, „ 8 v. o. Acetylgruppen.
„ „ „ 492, von Zeile 11 „man einfach . . . bis Zeile 15: gegen 300°“ zu streichen und folgenden Satz einzuschalten: man am besten durch Behandeln des Chinons mit einer schwach alkalischen Hydroxylamin-Lösung. Nach der unter Stickstoff-Entwicklung erfolgten Auflösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert, und das nach einiger Zeit ausgeschiedene Krystallpulver aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Farblose, gut ausgebildete, kurz prismatische Krystalle, welche bei 215° schmelzen.

Empfohlen:

Falten-Filter, die vollkommen [illegible] von [illegible] sind.

[illegible]

Meister von [illegible]

[illegible]

P.P.

Wir empfehlen folgende

FILTRIR-PAPIERE

No. 594,	Format	[illegible]	[illegible]	16.20	per Ries von 500 Bogen
„ 596,	„	[illegible]		12.50	„ „ „
„ 599,	„	[illegible]		[illegible].60	„ „ „
„ [illegible]	„	[illegible]		[illegible].55	Buch „ [illegible]

Zur Probe wird auch weniger als ein Ries versandt, der Preis erhöht sich [illegible] alsdann mit Ausnahme von [illegible] um [illegible]

Berichtigungen

Berichtigungen.

Empfohlen:
Falten-Filter, die vollkommen geschmacklos und frei von Chlor sind.

Düren, *Datum des Poststempels.*

Muster von feinen Packpapieren stehen gerne kostenlos zur Verfügung.

P. P.

Wir empfehlen folgende

FILTRIR-PAPIERE

No. 594,	**Format**	**47×47**	**cm.**	**M.**	**16.20**	**per**	**Ries**	**von**	**500**	**Bogen.**
„ 596,	„	42×42	„	„	12.50	„	„	„	„	„
„ 599,	„	35⅓×44	„	„	15.60	„	„	„	„	„
„ 591,	„	54×58	„	„	3.65	„	Buch	„	25	„

Zur Probe wird auch weniger als ein Ries versandt; der Preis erhöht sich jedoch alsdann mit Ausnahme von 591 um 10%.

Format 54×58 cm., extradick, eignet sich besonders zum Filtriren von Oelen und Fruchtsäften, da es sich nicht leicht verstopft und grössere Mengen durch ein und dasselbe Filter gehen können.

Format 47×47 cm.
„ 42×42 „ } **für weingeistige Flüssigkeiten und Liqueure.**
„ 35½×44 „ zum Filtriren von Kaffee.

Carl Schleicher & Schüll
DÜREN, Rheinland.

Flaschenpapier

farbig, Format 36×48 cm., per Ballen zu 5000 Bogen M. 16,50
weiss, „ 36×48 „ „ „ „ 5000 „ „ 13,—

Für Wiederverkäufer mit entsprechendem Abzug.
Auskunft erbeten. Versandt an unbekannte Besteller gegen Nachnahme.

Muster von feinen Packpapieren
stehen gerne kostenlos zur Verfügung.

P. P.

Wir empfehlen folge

FILTRIR-P

No.	594,	Format	47×47	cm.	M. 16.20 p
„	596,	„	42×42	„	„ 12.50 „
„	599,	„	35½×44	„	„ 15.60 „
„	591,	„	54×58	„	„ 8.65 „

Zur Probe wird auch weniger als ein Ries versan
gladam mit Ausnahme von

Format 54×58 cm., extradick, eignet sich besonders zum
es sich nicht leicht verstopft und grössere Mengen durc

Format 47×47 cm.
„ 42×42 „ für wöchentliche Fil
„ 35½×44 „ zum Filtriren von Kaffee

Carl S

Discount